

1. Біоорганічна хімія як наука. Значення в системі вищої медичної освіти.

Біоорганічна хімія – це фундаментальна наука, яка вивчає будову та біологічні функції найважливіших компонентів живої матерії, в першу чергу, біополімерів і низькомолекулярних біорегуляторів, приділяючи головну увагу з'ясуванню закономірностей взаємозв'язку між структурою сполук та їх біологічною дією. Об'єктами вивчення біоорганічної хімії є білки і пептиди, нуклеїнові кислоти, вуглеводи, ліпіди, біополімери змішаного типу – глікопротеїни, нуклеопротеїнів, ліпопротеїни, гліколіпіди і т.п., алкалоїди, терпеноїди, вітаміни, антибіотики, гормони, простагландин, феромони, токсини, а також синтетичні регулятори біологічних процесів: лікарські препарати, пестициди та ін. Основний арсенал методів дослідження біоорганічної хімії становлять методи органічної хімії; для вирішення структурних завдань використовують фізичні, фізико-хімічні, математичні та біологічні методи (**Центрифугування, Оптичні методи дослідження, Мас-спектрометрія(структура молекул), Електронний парамагнітний резонанс (ЕПР), Ядерний магнітний резонанс (ЯМР), Електрофорез, Ізоелектричне фокусування, Хроматографічні методи, Гель-фільтрація, Імуноферментний аналіз (ІФА), Полімеразна ланцюгова реакція (ПЛР).**

Основними завданнями біоорганічної хімії є:

- Виділення в індивідуальному стані та очищення досліджуваних сполук за допомогою кристалізації, перегонки, різних видів хроматографії, електрофорезу, ультрафільтрації, ультрацентрифугування та ін

Для медицини біохімія стала головною фундаментальною науковою дисципліною, що на молекулярному рівні пояснює всі біологічні процеси в нормі й при захворюваннях. Вона лежить в основі сучасної діагностики, встановлення прогнозу перебігу захворювання та лікування хворих. Завдяки біохімії було розкрито причини і механізми таких захворювань, як цукровий і нецукровий діабети, серповидноклітинна анемія, глікогенози, колагенози тощо (так званих молекулярних хвороб). Жоден клініцист у своїй практичній діяльності не обходиться без біохімічних обстежень хворих.

2. Класифікація органічних сполук за функціональними групами

Хімічні властивості органічних речовин визначаються не тільки будовою карбонового кістяка, але і головним чином видом атомів, які з ним зв'язані. У вуглеводнях карбоновий кістяк з'єднаний тільки з атомами Гідрогену, а в складніших молекулах — з атомами інших елементів або групами атомів, які називають функціональними групами.

Функціональні групи — це активні центри органічних молекул. Саме вони найчастіше перетерплюють хімічні перетворення, тим самим визначаючи багато хімічних властивостей (функції) органічних сполук. Від функціональних груп залежить належність органічної речовини до того або іншого класу.

Класс вещества		Функциональная группа	Общая формула	Состав соединений
Галогенопроизводные		$-\text{Г}$ (F, Cl, Br, I)	$\text{R}-\text{Г}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Г}$
Кислородсодержащие*	Одноатомные спирты	$-\text{OH}$	$\text{R}-\text{OH}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$
	Фенолы	$-\text{OH}$	$\text{Ar}-\text{OH}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{O}$
	Альдегиды	$-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	$\text{R}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$
	Кетоны	$-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \end{smallmatrix}$	$\text{R}_1-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_2 \end{smallmatrix}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$
	Карбоновые кислоты	$-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	$\text{R}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$
	Простые эфиры	$-\text{O}-$	$\text{R}_1-\text{O}-\text{R}_2$	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$
	Сложные эфиры	$-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}- \end{smallmatrix}$	$\text{R}_1-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{R}_2 \end{smallmatrix}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$
Азотсодержащие	Амины (первичные)	$-\text{NH}_2$	$\text{R}-\text{NH}_2$	$\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}$
	Нитросоединения	$-\text{NO}_2$	$\text{R}-\text{NO}_2$	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NO}_2$
	Аминокислоты	$-\text{NH}_2$ $-\text{COOH}$	$\text{NH}_2-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{COOH}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NO}_2$



Багато органічних молекул містять відразу кілька функціональних груп. Такі сполуки називають поліфункціональними (одна група – монофункціональна). До них відносять вуглеводи, амінокислоти, білки, нуклеїнові кислоти тощо.

Класифікація органічних сполук за будовою карбонового скелету

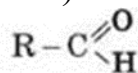
Органічні сполуки можна також розділити за кратністю зв'язку. Сполуки, що містять тільки одинарні зв'язки $\text{C}-\text{C}$, називають насиченими. Ця назва пов'язана з тим, що вони містять максимально можливе при даному кістяку число атомів

Гідрогену, тобто як би насичені Гідрогеном. Сполуки зі зв'язками $C=C$ або $C \equiv C$ називають ненасиченими.

3. Будова найважливіших класів біоорганічних сполук за природою функціональних груп.

Багато органічних молекул містять відразу кілька функціональних груп. Такі сполуки називають поліфункціональними. До них відносять вуглеводи, амінокислоти, білки, нуклеїнові кислоти тощо.

Альдегіди — це органічні сполуки, у молекулах яких атом Карбону карбонільної групи (карбонільний Карбон) зв'язаний з атомом Гідрогену.

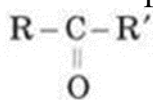


Загальна формула: $R, H = \text{алкіл, арил}$

Функціональна група $\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$ називається альдегідною.

Кетони — це органічні речовини, молекули яких містять карбонільну групу, з'єднану з двома вуглеводневими радикалами.

Загальні формули: $R_2C=O$, $R-CO-R'$, або



$R, R' = \text{алкіл, арил}$

Розглянемо приклади найпростіших альдегідів і кетонів:

Альдегіди		Кетони	
$H-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$	$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$	$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_3$	$C_6H_5-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_3$
формальдегід (метаналь)	ацетальдегід (етаналь)	ацетон (пропанон)	ацетофенон (метилфенілкетон)

Формула сложного эфира	Название	Аромат
$CH_3COOC_4H_9$	Бутилацетат	грушевый
$C_3H_7COOCH_3$	Метиловый эфир масляной кислоты	яблочный
$C_3H_7COOC_2H_5$	Этиловый эфир масляной кислоты	ананасовый
$C_4H_9COOC_2H_5$	Этиловый эфир изовалериановой кислоты	малиновый
$C_4H_9COOC_5H_{11}$	Изоамиловый эфир изовалериановой кислоты	банановый
$CH_3COOCH_2C_6H_5$	Бензилацетат	жасминовый
$C_6H_5COOCH_2C_6H_5$	Бензилбензоат	цветочный

Складні ефіри карбонових кислот — рідини, малорозчинні у воді, але добре розчиняються у спирті. Особлива будова молекул складних ефірів (у них немає, наприклад, гідроксильних груп) зумовлює відсутність водневих зв'язків, а отже, і відсутність асоційованих молекул, характерних для спиртів і кислот. Тому складні ефіри киплять при нижчих температурах, ніж відповідні їм кислоти.

Аміди — функциональные производные карбоновых кислот, у которых гидроксильная группа замещена на

амидную.

Таблица 12

Амиды кислот

Название	Формула	Температура плавления °C	Температура кипения °C	Относительная плотность d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}
Формамид . . .	$\text{H}-\text{CONH}_2$	+2,5	210,5	1,1334	1,4472
Ацетамид . . .	$\text{CH}_3-\text{CONH}_2$	+82	222	—	—
Пропионамид . .	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CONH}_2$	+79	213	—	—
n-Бутирамид . .	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{CONH}_2$	+115	216	—	—
Диацетамид . .	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{NH}$	+78,5	223	—	—

Нитросоединения - органические соединения, содержащие одну или несколько нитрогрупп $-\text{NO}_2$.



4. Номенклатура органічних сполук

НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК — система назв сполук органічної природи, а також правила складання цих назв. Застосовують тривіальну, раціональну і міжнародну номенклатуру.

Тривіальні або емпіричні назви органічних сполук відображають природні джерела сполук (мурашина, лимонна кислоти, сечовина, кофеїн), характерні властивості (кокадил, пікринова кислота), способи добування (пірогалол, піровиноградна кислота) або ім'я першовідкривача (реактив Гриньяра, кетон Міхлера). Тривіальні назви часто застосовують у техніці, а також для позначення складних сполук і нових сполук невстановленої будови. Ці назви не відображають реальної хімічної будови, їх кількість значна і продовжує зростати. Раціональна номенклатура (лат. ratio — розум) враховує будову сполук. При складанні назв сполуки розглядають як продукти ускладнення простого (не обов'язково першого) представника гомологічного ряду, напр.: тетраметилметан (I), метилпропілетилен (II), диметилкарбіол (III).

Міжнародна номенклатура IUPAC. Основу цієї номенклатури закладено на Міжнародній конференції в 1892 р. (Женевська номенклатура). У 1930 р. на X конгресі хіміків правила були розширені й доповнені (Льєзька номенклатура). Основні правила сучасної номенклатури органічних сполук, прийняті на XIX конгресі IUPAC (1957), передбачають декілька способів утворення назв органічних сполук. Найбільшу увагу привертає замісниковий і радикало-функціональний

варіанти. Іноді з метою максимального спрощення побудови назв сполук, полегшення назвоутворення при комп'ютеризації застосовують сполучниковий, замінний та інші варіанти номенклатури IUPAC.

Перше місце в сучасній номенклатурі посідає замісникова номенклатура. При утворенні назв органічні сполуки розглядають як похідні вуглеводнів, у молекулі яких один або декілька атомів Гідрогену заміщені на інші атоми або групи атомів (замісники). Визначають усі наявні в структурі функціональні групи, а серед них —

Функциональная группа	Приставка	Суффикс
- (C)OON*	-	- овая кислота
- COOH	карбокси-	- карбоновая кислота
- SO ₃ H	Сульфо-	- сульфокислота
- (C)H=O*	Оксо-	- аль
- CH=O	Формил-	- карбальдегид
>C=O	Оксо-	- он
- OH	Гидрокси-	- ол
- SH	Мерканто-	- тиол
- NH ₂	Амино-	- амин
- NO ₂	Нитро-	-
- OR	Алкокси-	-
- F, - Cl, - Br, - I (- Hal)	Фтор-, хлор-, бром-, йод- (галоген-)	-

* - Атом углерода в скобках входит в состав главной углеродной цепи.

старшу (таблиця).

Старшу функціональну групу позначають у суфіксі, а всі інші — у префіксі. Згідно з номенклатурними правилами IUPAC деякі функціональні групи не розглядають за старшинством і позначають у назві завжди в префіксі (–Hal, –OR, –SH, –N=O, та ін).

Після визначення старшої групи встановлюють родоначальну структуру, яка складає основу назви сполуки (найдовший вуглецевий ланцюг, цикл). За допомогою локантів проводять нумерацію атомів карбону таким чином, щоб старша група одержала по можливості менший номер. Складають назву сполуки в цілому: у префіксі в алфавітному порядку вказують функціональні групи (крім старшої) і вуглеводневі радикали; в корені — назву родоначальної структури; в суфіксі — кратні зв'язки і старшу функціональну групу. Кратні зв'язки позначають за допомогою суфіксів -ен, -ін. Положення замісників і кратних зв'язків вказують локантами. При наявності в молекулі однакових структурних фрагментів застосовують префікси: ди-(два), три-(три), тетра-(чотири), пента-(п'ять) і т.п. Напр., 2-аміно-3-гідрокси-4,4-диметилпентанова кислота (V):

5. Природа хімічного зв'язку в органічних сполуках: гібридизація орбіталей, електронна будова сполук вуглецю.

Гібридизація орбіталей — [суперпозиція](#) різних, але близьких за енергією [орбіталей](#) даного атома, з виникненням того ж числа нових гібридних орбіталей, однакових за енергією. Гібридизація атомних орбіталей відбувається при виникненні [ковалентних зв'язків](#) між атомами.

При гібридизації s- і p-орбіталей, розрізняють такі основні типи:

sp^3 -гібридизація відбувається при змішуванні однієї s- і трьох p-орбіталей. Виникає чотири однакові орбіталі, розташовані одна щодо іншої під кутами тетраедрів $109^\circ 28'$. Прикладом sp^3 -гібридизації є молекула **метану**, або кристалічна ґратка типу алмазу (**кремній**, **германій**, **арсенід галію**).

sp^2 -гібридизація відбувається при змішуванні однієї s- і двох p-орбіталей.

Утворюється три гібридні орбіталі з осями, розташованими в одній площині і направленими до вершин трикутника під кутом 120 градусів. Негібридна p-атомна орбіталь перпендикулярна площині і, як правило, бере участь в утворенні **π -зв'язків**.

Прикладом sp^2 -гібридизації є молекула **бензолу**, **ненасичені полімери**, **графіт**.

sp -гібридизація відбувається при змішуванні однієї s- і однієї p-орбіталей.

Утворюється дві рівноцінні sp -атомні орбіталі, розташовані лінійно під кутом 180 градусів і направлені в різні боки від ядра атома. Дві інші негібридні p-орбіталі розташовуються у взаємно перпендикулярних площинах. sp -гібридизація утворюється в насичених **полімерах**.

Ці основні типи гібридизації є лише наближеним якісним уявленням. Для конкретної молекули чи конкретного кристала співвідношення між атомними орбіталями в складі **молекулярних орбіталей** та кути між хімічними зв'язками визначаються конкретними **квантово-хімічними** розрахунками та **симетрією** хімічних структур.

2) **Електронна будова алканів:** Електронні орбіталі атомів вуглецю в насичених вуглеводнях перебувають у стані sp^3 -гібридизації (перший валентний стан атома вуглецю), зв'язані між собою *ординарними σ -зв'язками*. **Основні фізичні і хімічні властивості:** Найхарактерніші – реакції заміщення: Дія галогенів. Дія нітратної кислоти (реакція Коновалова). Сульфування, сульфохлорування насичених вуглеводнів. Каталітична дегідрогенізація алканів.

Електронна будова алкенів. Атоми вуглецю знаходяться в sp^2 -гібридизованому стані і сполучені подвійним вуглець-вуглецевим зв'язком, який являє собою комбінацію σ - і π -зв'язків,.

Електронна будова алкінів. У молекулах алкінів є потрійний зв'язок $\text{—C}\equiv\text{C—}$, утворений одним σ - і двома π -зв'язками, розміщеними у взаємно перпендикулярних площинах. Атом вуглецю при потрійному зв'язку знаходиться в третьому валентному стані, тобто йому характерна sp -гібридизація.

6. Просторова будова біоорганічних сполук: стереохімічні формули; конфігурація та конформація. Стереїзомери: геометричні, оптичні, поворотні (конформери).

Стереформули - застосовується для графічного зображення просторової будови органічних молекул на площині креслення. існують різновиди: стереохімічні формули, формули Фішера, перспективні та формули Ньюмана. у стереохімічних формулах зв'язки розташовані в площині паперу подають звичайною рисою. Зв'язки, розташовані перед площиною паперу - жирним клином, а такі що розташовані за площиною паперу - штрихованим клином.

Конфігураційні ізомери - такі ізомери, що відрізняються відносним розташуванням у просторі окремих атомів без врахування можливостей обертання вуглецевих

атомів навколо сигма-зв'язків. Вони не здатні перетворюватись без розриву хімічних зв'язків.

Стереоізомери – это изомеры, различающиеся только расположением атомов и групп атомов в пространстве.

Поділяють на оптичні та геометричні ізомери. Оптичні поділяють на енантіомери та діастереомери. **Энантиомеры** — пара стереоизомеров, представляющих собой зеркальные отражения друг друга, не совмещаемые в пространстве.

Диастереомеры — стереоизомеры, не являющиеся зеркальными отражениями друг друга (моноза – глюкоза – фруктоза).

Конформаційні ізомери - утв шляхом обертання атомів вуглецю навколо простих сигма-зв'язків. вони не піддаються розділенню.

В самом деле, не меняя ни валентных углов, ни длин связей, можно представить себе множество геометрических форм молекулы этана, отличающихся друг от друга взаимным поворотом углеродных тетраэдров вокруг соединяющей их связи С-С. В результате такого вращения возникают **поворотные изомеры (конформеры)**.

7. Оптична ізомерія; хіральність молекул органічних сполук. D/L- та R/S- стереохімічні номенклатури. Енантіомери та діастереоізомери біоорганічних сполук. Зв'язок просторової будови з фізіологічною активністю. Хіральність – наличие в молекуле асиметричного атома карбона (соединенный с 4 различными заместителя).

Оптична ізомерія - явище, пов'язане з оптичною активністю розчинів певних сполук. Залежно від будови органічної молекули, оптично активні сполуки здатні до відхилення площини поляризованого світла праворуч або ліворуч.

Хіральність - це властивість певного геометричного об'єкту бути несумісним із своїм дзеркальним відображенням.

Енантіомери - дві асиметричні молекули, що мають однакову молекулярну формулу, але за своєю просторовою будовою відносяться одна до одної як об'єкт та його віддзеркалення.

Діастеріомери - це такі стереоізомери, що не є енантіомерами один щодо одного. У них існує декілька асиметричних атомів вуглецю.

D/L система. Для зображення стереохімічних формул використовують проєкційні формули Фішера. Д-гліцериновий альдегід - група ОН - розташована праворуч. Л-ліворуч

R/S система дозволяє однозначно ідентифікувати абсолютну конфігурацію стереоізомерів у разі, якщо їх неможливо порівняти з конфігурацією гліцеринового альдегіду. Вона ґрунтується на врахуванні старшинства радикалів, сполучених з хіральним атомом вуглецю. Якщо зменшення старшинства радикалів за годинниковою стрілкою, то позначається як R. якщо проти - S.

8. Типи реакцій в біоорганічній хімії: класифікація за результатом (спрямованістю) та механізмом реакції. Приклади.

Реакція - це процес під час якого змінюється атомний стан молекули.

Реакції за спрямованістю поділяють на: відщеплення, заміщення, перегрупування (ізомерія), приєднання, окислення та відновлення. Але приєднання та заміщення можуть протікати за іонним - електрофільним чи нуклеофільним або радикальним механізмом.

Реакції за механізмом полягають у розщепленні зв'язків у молекулі субстрату що підлягає перетворенню. Их разделяют:

1. Гомолитические – образование свободных радикалов!

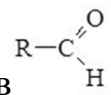
2. Гетеролитические – образование ионов!

Ионы делятся на позитивные (электрофилы) и негативные (нуклеофилы)

3. Молекулярные.

9. Карбонільні сполуки в біоорганічній хімії. Хімічні властивості та біомедичне значення альдегідів та кетонів.

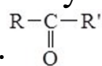
Альдегіди і кетони – похідні вуглеводнів, що містять в своєму складі карбонільну групу ($>C=O$). Тому їх ще називають карбонільними.



Групу $-COH$ називають альдегідною. Загальна формула альдегідів

У кетонах карбонільна група зв'язана з двома вуглеводневими радикалами.

Карбонільну групу у кетонах часто називають кетогрупою. Загальна формула



кетонів:

Хімічні властивості альдегідів та кетонів:

1. реакції нуклеофільного приєднання до карбонільної групи.

2. реакції відновлення та окислення (карбоновые кислоты «серебряное зеркало» - качественная :

а) при відновленні альдегідів утв. первинні спирти;

б) при відновленні кетонів утв. вторинні спирти.

в) нуклеофильное присоединение (вода – гидраты, спирты – ацетали или полуацетали (два или один спиртовый радикал)

Біомедичне значення. Мурашиний альдегід (формальдегід, метаналь) CH_2O

застосовується під назвою «формалін» як дезінфікуючий та дублячий засіб, консервант для анатомічних препаратів, синтез пуринового кольца. Оцтовий альдегід (ацетальдегід, етаналь) CH_3CHO . Використовується для добування оцтової кислоти. Є одним із центральних інтермедіатів проміжного метаболізму.

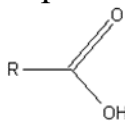
Ацетон (диметилкетон, пропанон) CH_3COCH_3 . Ацетон застосовується як розчинник органічних речовин (лаки, нітроцелюлоза) і як вихідна речовина в синтезі деяких лікарських препаратів, наприклад йодоформу. Також утв. у значних кількостях в організмі людини при розщепленні глюкози (гліколіз), один из представителей «кетонových тел».

10. Карбонові кислоти в біоорганічній хімії: будова та хім. властивості.

Функціональні похідні карбонових кислот (ангідриди, амід, складні ефіри).

Реакції декарбоксилювання.

Карбонові кислоти – органічні сполуки, що містять одну або декілька карбоксильних груп $COOH$.



загальна формула

Хімічні властивості карбонових кислот визначаються наявністю карбоксильної групи. Хоча карбоксильна група складається із гідроксильної та карбонільної груп, але властивості карбонових кислот докорінно відрізняються від спиртів та альдегідів і кетонів.

Представители:

1. Мурашиная $HCOOH$

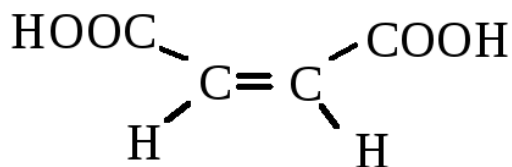
2. Уксусная CH_3COOH

3. Пропиновая $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$
4. Масляная $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$
5. Валериановая $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$

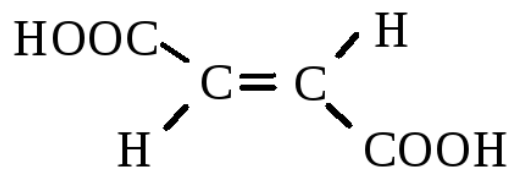
Дикарбоновые кислоты:

1. Щавливая COOH-COOH
2. Маланова $\text{COOH-CH}_2\text{-COOH}$

Ненасыщенные алифатические

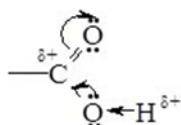


малеиновая кислота
цис-изомер

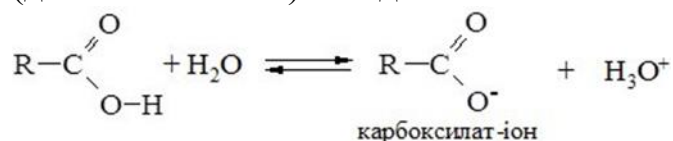


фумаровая кислота
транс-изомер

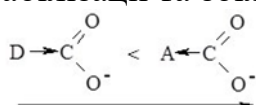
1. Кислотні властивості. Карбонові кислоти, порівняно з мінеральними, є слабкими, але характеризуються значно вищими кислотними властивостями, ніж спирти та феноли. Це пояснюється впливом карбонільної групи на зв'язок O-H у карбоксильній групі карбонових кислот. Порівняно з гідроксильною групою спиртів та фенолу, карбоксильна група має значно більшу тенденцію віддавати протон. Атом Оксигену карбонільної групи, як більш електронегативний, зміщує на себе електронну густину і на атомі Карбону виникає частковий позитивний заряд (δ^+). Внаслідок взаємодії однієї із неподілених електронних пар атома Оксигену OH- групи з р-електронами карбонільної групи, поляризація зв'язку O-H значно зростає, і атом Гідрогену може легко відщеплюватись у вигляді протону.



У водних розчинах карбонові кислоти дисоціюють з утворенням стабільного карбоксилат-іона, в якому негативний заряд рівномірно розподілений (делокалізований) між двома атомами Оксигену:

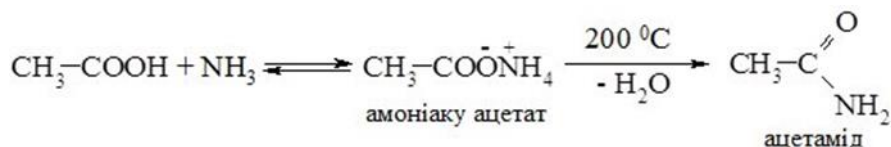


Кислотні властивості карбонових кислот визначаються стабільністю карбоксилат-іона, яка залежить від будови вуглеводневого радикалу та характеру замісника у ньому. Електронодонорні замісники (D) збільшують електронну густину в карбоксилат-іоні і тому дестабілізують його. Електроноакцепторні замісники (A), навпаки, зменшують електронну густину в карбоксилат-іоні, що веде до його стабілізації та збільшення відповідно сили кислоти:



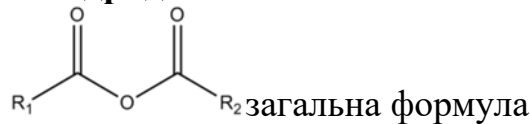
збільшення кислотних властивостей

Утворення амідів. Взаємодія карбонових кислот з амоніаком призводить до утворення солей амоніаку, які при нагріванні відщеплюють молекулу води і перетворюються в аміди карбонових кислот:



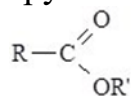
Аміди – функціональні похідні карбонових кислот, у яких гідроксильна група заміщена на аміногрупу.

Ангідриди



Ангідриди карбонових кислот можна розглядати як продукт конденсації двох груп-СООН: $\text{R}_1\text{-COOH} + \text{HOOC-R}_2 = \text{R}_1\text{-(CO)O(OC)-R}_2 + \text{H}_2\text{O}$

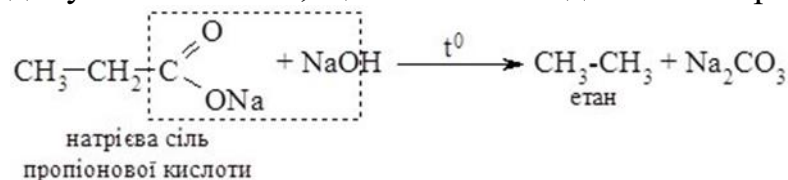
Естери – функціональні похідні карбонових кислот, в молекулах яких гідроксильна група заміщена на залишок спирту або фенолу. Загальна формула естерів:



Назви естерів утворюють від назв спиртів та кислот, з яких їх одержують, ці назви дещо схожі на назви солей: HCOOCH_3 – метилформіат, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ – етилацетат тощо.

Важливою властивістю естерів є їх здатність гідролізуватись та взаємодіяти з амоніаком з утворенням амідів.

ДЕКАРБОКСИЛЮВАННЯ. Цим способом алкани одержують в результаті декарбоксилювання (відщеплення CO_2) карбонових кислот. Для цього нагрівають безводні солі карбонових кислот лужних металів з гідроксидом натрію. При цьому добувають алкани, що містять на один атом карбону менше, ніж вихідна кислота.

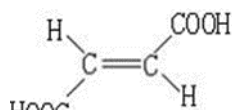


11. Будова та властивості дикарбонових кислот: щавлевої, маленової, янтарної, глутарової, фумарової.

Властивості. Мають більш виражені кислотні властивості, що пояснюється електронно-акцепторною дією другої карбоксильної групи. Щавлева, янтарна, глутарової, фумарола кислоти належать до біомолекул, що містяться в живих організмах, утворюючись як проміжні продукти внутрішньоклітинного обміну речовин. Солі та ефіри бурштинової кислоти використовують в синтезі лікарських засобів.

Щавлева кислота (етандіовая кислота) HOOC-COOH

Маленова кислота — $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$.



Фумарова кислота

Янтарна кислота $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$

Глутарова кислота $\text{HOOC(CH}_2)_3\text{COOH}$

Фталева кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{-(COOH)}_2$ бензольное кольцо и 2 COOH .

Властивості:

1. Дисоціація: відщеплення гідрогену від COOH групи
2. Утворення кислих та середніх солей (взаємодія з лугом)
3. Утворення кислих та середніх естерів (спирти)
4. При нагріванні утворюють одноосновні кислоти
5. Бурштинова утворює циклічний ангідрид.

12. Ліпіди: визначення, класифікація. Вищі жирні кислоти: пальмітинова, стеаринова, олеїнова, лінолева, ліноленова, арахідонова. Прості ліпіди. Триацилгліцероли (нейтральні жири): будова, фізіологічне значення, гідроліз.

Ліпіди — це група органічних речовин, що входять до складу живих організмів і характеризуються нерозчинністю у воді та розчинністю в неполярних розчинниках.

Традиційно ліпіди поділяються на прості (естери жирних кислот зі спиртами) та складні (такі, що крім залишку жирної кислоти та спирту містять ще додаткові групи: вуглеводні, фосфатні та інші). До першої групи належать зокрема ацилгліцероли та воски, до другої — фосфоліпіди, гліколіпіди.

Пальмітинова к-та: $C_{15}H_{31}COOH$

Стеаринова к-та: $C_{17}H_{35}COOH$

Олеїнова к-та: $C_{17}H_{33}COOH$ (9-10)

Лінолева к-та: $C_{17}H_{31}COOH$ (9-10, 12-13)

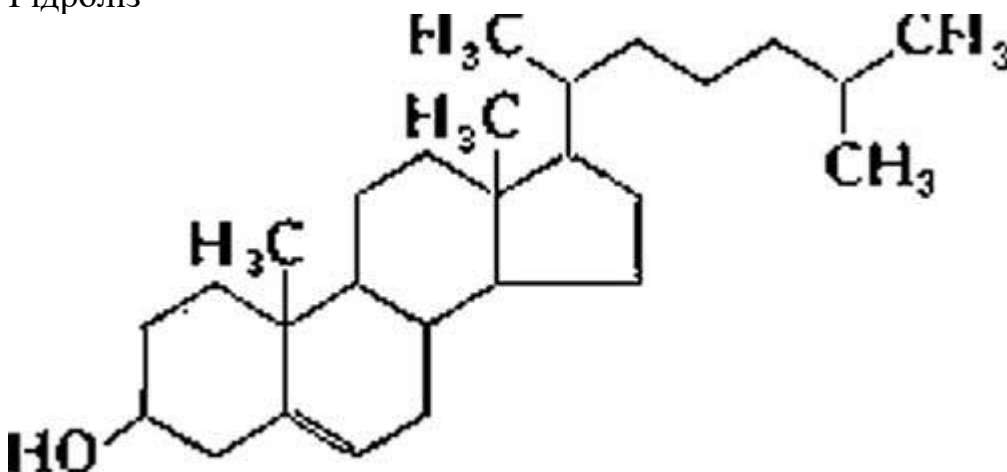
Ліноленова к-та: $C_{17}H_{29}COOH$ (9-10, 12-13, 15-16)

Арахідонова к-та: $C_{19}H_{31}COOH$ (5-6, 8-9, 11-12, 14-15)

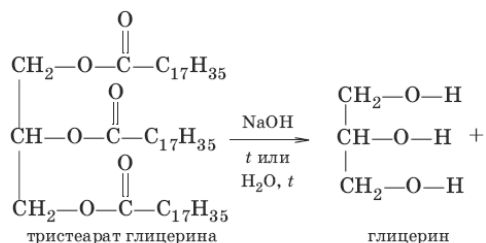
Прості ліпіди – це ліпіди, які при гідролізі виділяють спирти та вищі жирні кислоти. Нейтральні жири - найбільш прості і широко поширені ліпіди. Їх молекули утворюються в результаті приєднання трьох залишків високомолекулярних жирних кислот до однієї молекули трьохатомного спирту гліцерину.

Основна функція жирів – депо енергетичного палива. Вони значно краще, ніж глікоген, пристосовані для запасання енергії: по-перше, жири можуть нагромаджуватися у значно більших кількостях, по-друге, у розрахунку на одиницю маси в них запасається у два рази більше енергії, ніж у вуглеводах. Вміст запасних жирів у організмі людини масою 70 кг достатній для забезпечення її енергетичних потреб протягом близько 40 днів голодування.

Гідроліз



Холестерин

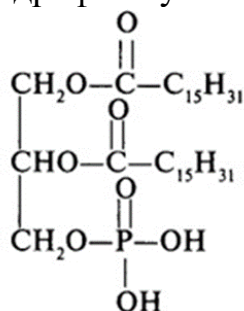


+ 3C₁₇H₃₅COONa
стеарат натрія (м'яло)

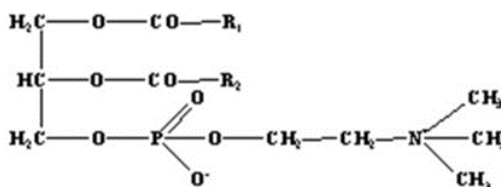
13. Складні ліпіди. Фосфоліпіди: фосфатидна кислота, фосфатидилетаноламін, фосфатидилхолін, фосфатидилсерин. Сфінголіпіди. Гліколіпіди. Роль складних ліпідів у побудові біомембран.

Складні ліпіди - ліпіди, що при гідролізі вивільняють спирт (гліцерол, сфінгозин, інозит), а також фосфорну кислоту, аміноспирти, вуглеводи. Складні ліпіди є полярними, амфіфільними сполуками і більшість з них виконує структурні функції, входячи до складу біологічних мембран.

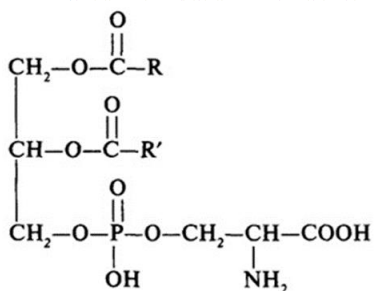
Фосфоліпіди. Фосфоліпіди — складні ліпіди, що містять в своєму складі багатоатомний спирт, залишок фосфорної кислоти та залишки жирних кислот. Є основними складовими біологічних мембран. Вони обумовлюють пластичні та текучі властивості клітинних мембран та мембранних органоїдів клітини, в той час як холестерин обумовлює жорсткість та стабільність мембрани. Крім того вони входять до складу ліпопротеїнів мембран. Також фосфоліпіди беруть участь у транспорті поживних речовин до клітини. Типова молекула фосфоліпіду має гідрофільну полярну голову та два гідрофобних хвости.



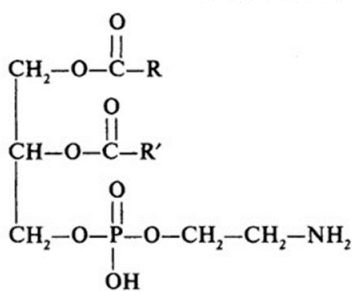
Фосфатидная кислота



Фосфатидилхолін



Фосфатидилсерин



Фосфатидилетаноламін

Гліколіпіди - сполуки, в яких ліпідна частина ковалентно зв'язана з вуглеводною.

Ліпідна частина у складі гліколіпіду є складним ефіром гліцерину або сфінгозину та вищих жирних кислот; *вуглеводний компонент* - залишок моносахариду (глюкози, галактози та їх похідних) або олігосахаридна група.

Гліколіпіди, що є ефірами гліцерину, мають назву *глікозилгліцеридів*, гліколіпіди, що є ефірами М-ацилсфінгозинів (церамідів) - *глікосфінголіпідів*.

Глікосфінголіпіди є різноманітним за будовою підкласом сфінголіпідів, до яких належать такі ліпіди нервової тканини, як *цереброзиди*, *гангліозиди*, *глобозиди* та ін.

Вони мають особливо важливе біологічне значення у зв'язку з їх структурною роллю в якості компонентів мембран нейронів; до того ж існує ряд спадкових захворювань з важкими нервово-психічними порушеннями, що пов'язані з генетичними дефектами метаболізму глікосфінголіпідів.

14. Аміни: номенклатура, властивості. Біомедичне значення біогенних амінів (адреналіну, норадреналіну, дофаміну, триптаміну, серотоніну, гістаміну) та поліамінів (путресцину, кадаверину).

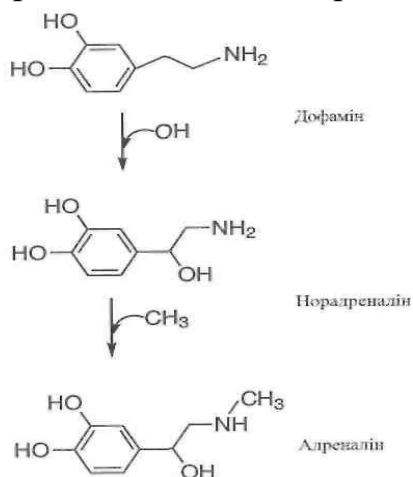
Аміни — нітрогеновмісні органічні хімічні сполуки, похідні амоніаку (NH_3), в якому атоми гідрогену заміщені однією чи багатьма групами інших атомів — вуглеводневими радикалами.

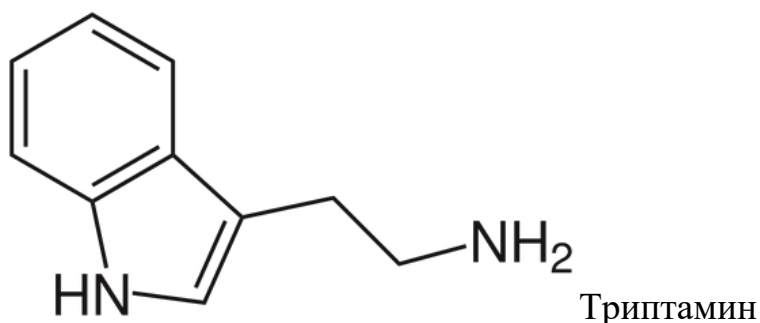
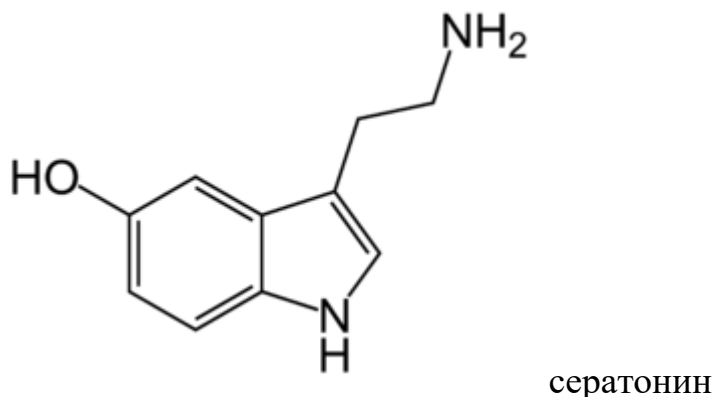
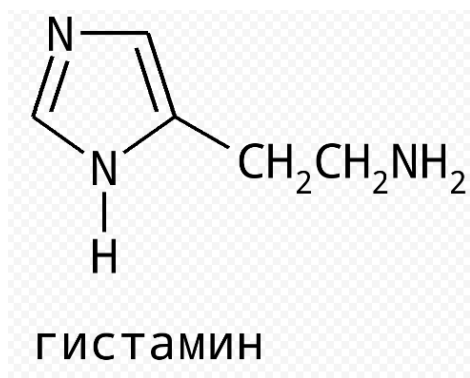
Якщо амін створений заміщенням одного атома гідрогену в NH_3 , він називається первинним аміном (формула RNH_2), якщо двох — вторинним аміном (R_2NH), а якщо трьох — третинним аміном (R_3N). Четвертинні аміни мають чотири замісники при атомі нітрогену, внаслідок чого атом нітрогену в цих амінах має електричний заряд $+1$.

Залежно від природи радикалів аміни називаються: аліфатичними, ароматичними та гетероциклічними.

Аміни проявляють основні властивості через наявність у атома нітрогену неподіленої електронної пари. Однією з важливих реакцій аліфатичних амінів є взаємодія їх з HNO_2 : первинні аміни при цьому утворюють спирти, вторинні — нітрозаміни, третинні не реагують. Ароматичні первинні аміни з HNO_2 утворюють діазосполуки.

Катехоламіни — фізіологічно активні речовини, що виконують роль хімічних посередників (медіаторів та нейрогормонів) у міжклітинних взаємодіях у тварин. Також до катехоламінів відносяться нейромедіатори, такі як мелатонін, адреналін, норадреналін, гістамін, серотонін та інші.





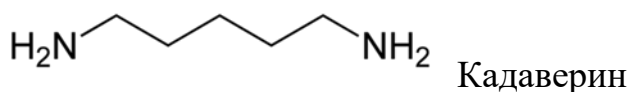
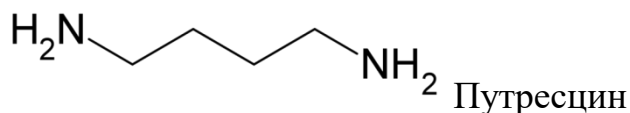
Фізіологічні та біохімічні ефекти катехоламінів реалізуються шляхом їх взаємодії із специфічними, високочутливими до цих сполук білковими структурами на плазматичній мембрані клітин-мішеней, т. з. рецепто-рами. Синтетичні біоорганічні сполуки, що за хімічною структурою близькі до природних катехоламінів, застосовуються як лікарські засоби нейротропної та психотропної дії.

Серотонин – нейромедиатор (декарбоксилирование триптофана)

Дофамин – нейромедиатор, попередник адреналіну.

Триптамин – нейромедиатор и нейротрансмитер в головном мозге.

Поліаміни — полімери, що містять в мономері (ланці макромолекули, що повторюється) первинні, вторинні, третинні або четвертинні аміногрупи. Поліаміни можуть збільшувати проникність гемато-енцефалітичного бар'єру



15. Аміноспирти: будова, властивості. Біомедичне значення етаноламіну (коламіну), холіну, ацетилхоліну.

Аміноспирти та **амінофеноли** - похідні вуглеводнів, що мають у своєму складі як амінну, так і гідроксильну групи. Похідними аліфатичних вуглеводнів є аміноспирти, ароматичних - амінофеноли.

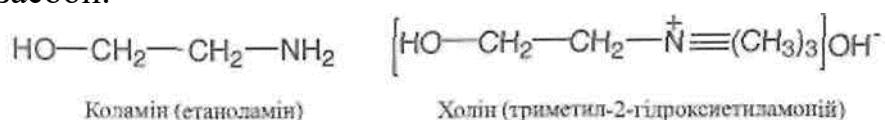
Хімічні властивості

Наявність аміногрупи надає аміноспиртам виражених основних властивостей. Як основи вони утворюють солі з мінеральними та сильними органічними кислотами, а при взаємодії з водою утворюють гідроксиди:

Медико-біологічне та фармацевтичне значення аміноспиртів

Важливими представниками аміноспиртів є т. з. *біогенні аміни* етаноламін (2-аміноетанол; *коламін*) та його М-ацильне похідне *холін*. Ці сполуки

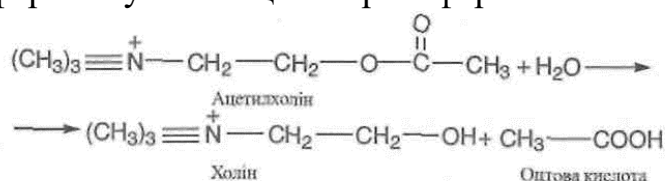
використовуються в живих організмах як попередники для біосинтезу інших складних біомолекул -ліпідів, нейромедіаторів -та використовуються як лікарські засоби.



Як і інші аміноспирти, коламін гідроксид завдяки своїм лужним властивостям при взаємодії з кислотами утворює солі, а при розчиненні у воді -четвертинні амонієві основи.

Ацетилхолін

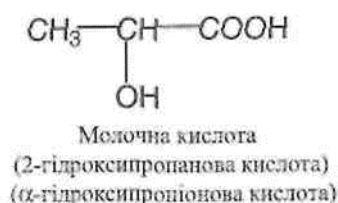
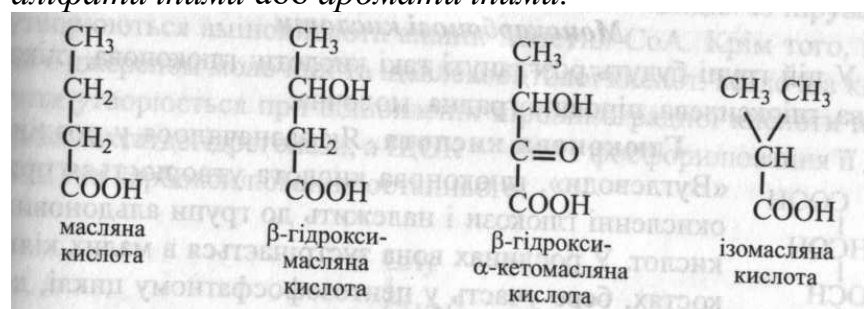
Важливу фізіологічну роль в організмі відіграє сполука нейромедіаторної функції ацетилхолін - складний ефір холіну та оцтової кислоти. Ацетилхолін утворюється шляхом ацетилювання холіну за участі ацетилкоензиму А при каталітичній дії ферменту холінацетилтрансферази.

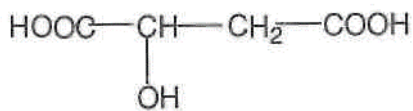


Ацетилхолін є медіатором холінергічних нейронів центральної та периферичної нервової систем в організмі людини та вищих теплокровних тварин; порушення його утворення або розщеплення призводить до важкої дисфункції в діяльності нервової та інших фізіологічних систем. При підвищеному вмісту – судоми.

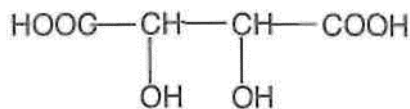
16. Гідроксикислоти в біоорганічній хімії: будова і властивості монокарбонових (молочної та β-гідроксимасляної), дикарбонових (яблучної, винної) гідроксикислот.

Гідроксикислоти - похідні карбонових кислот, у структурі вуглеводневого радикала яких один або декілька атомів водню заміщені на гідроксигрупу -ОН. Залежно від природи вуглеводневого радикала гідроксикислоти можуть бути *аліфатичними* або *ароматичними*.





Яблучна кислота
(гідроксибутирінова кислота)



Винна кислота
(α, α' -дигідроксибутирінова кислота)

Більшість природних гідроксикислот є біомолекулами, що утворюються в організмі при перетворенні вуглеводів, амінокислот, жирних кислот, тобто є **інтермедіатами внутрішньоклітинного обміну речовин**.

Через наявність двох функціональних груп хімічні реакції можна розділити на реакції за COOH та OH групами.

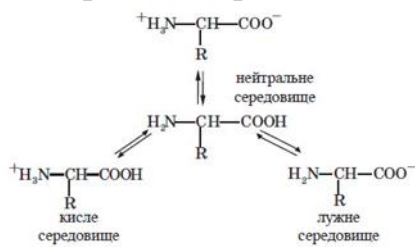
1. Окиснення (OH гр) –
2. Ацилювання –
3. Гідрогенгалогеніди –
4. Утворення солей (COOH) –
5. Утворення амідів –
6. Утворення естерів –

Значення:

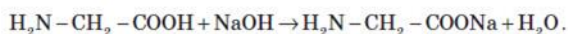
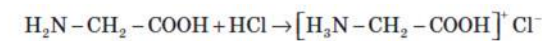
1. Молочна кислота – утворюється молочнокислого броження лактози в результаті життєдіяльності молочнокислих бактерій. Соли – лактати. Накоплення в м'язах внаслідок нестачі кисню та відновлення піровиноградної кислоти в молочну.
2. Яблучна – бере участь в циклі трикарбонових кислот – універсальний етап окислювального катаболізму вуглеводів, ліпідів тощо.
3. Винні кислоти – соли тартрату, отримання реактиву Фелінга.
4. В-гідроксималянова кислота - БОМК належить до кетонів (ацетоуксусна кислота, ацетон). При підвищенні концентрації БОМК в крові, виникає кетоз. Як проміжний продукт окислення жирних кислот накопичується в організмі у хворих сахарним діабетом, являючись, в свою чергу, попередником ацетоуксусної кислоти. Сполучення може бути використано як джерело енергії для мозку, коли спостерігається низький рівень глюкози в крові.

17. Амінокислоти: будова, стереоізомерія, хімічні властивості. Біомедичне значення L- α -амінокислот. Реакції біохімічних перетворень амінокислот: дезамінування, трансамінування, декарбоксилювання. Амінокислоти-похідні карбонових кислот, в структурі вуглеводного радикала яких один або декілька атомів водню заміщені на аміногрупу $-\text{NH}_2$. Амінокислоти можуть містити у своєму складі 1 або 2 амінні (моноаміно-, діаміно-) та 1 чи 2 карбоксильні (монокарбонові, дикарбонові) групи. Хімічні властивості амінокислот:

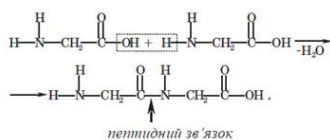
1. Кислотно-основні взаємодії. У нейтральних водних розчинах амінокислот карбоксильна група відщеплює йон Гідрогену, що може приєднатися до аміногрупи (нейтральна среда – биполярний іон, кислая – «+», щелочная – «-»).



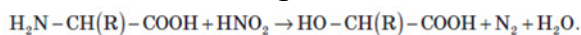
Водні розчини амінокислот мають нейтральне, лужне або кисле середовище залежно від кількості функціональних груп. При взаємодії з кислотами й лугами утворюють солі



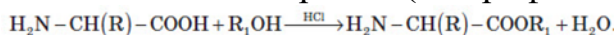
2. Утворення пептидного зв'язку:



3. Взаємодія з нітритною кислотою (дезамінування):

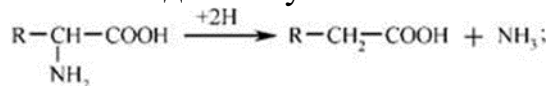


4. Взаємодія зі спиртами (естерифікація):



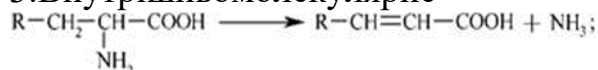
Дезамінування - це відщеплення аміногруп від амінокислот з утворенням аміаку. Можливі чотири типи дезамінування:

1. Вільне дезамінування:

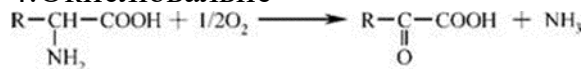


2. Гідролітичне (+H₂O)

3. Внутрішньомолекулярне

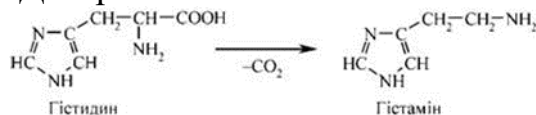


4. Окислювальне

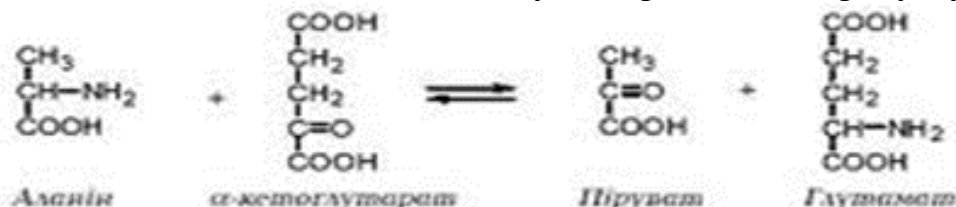


5. Аспартаза – образование а или в – непредельних кислот (фумарова)

Декарбоксилювання амінокислот з виділенням CO₂.



Трансамінування - біохімічна ферментативна реакція оборотного перенесення аміногрупи з амінокислоти на кетокислоту без проміжного продукту аміаку.



Стереоізомерія – у амінокислот в основному один хіральний атом, за виключенням гліцину. По формулі Фішера аміногрупа зліва L- конфігурація (енантиомери).

Ізолейцин, треонин, цистин, гідроксипролін – два центри хіральності

18. Амінокислотний склад білків та пептидів; класифікація природних L- α -амінокислот. Хімічні та фізико-хімічні властивості протейногенних амінокислот. Нінгідрінова реакція, її значення в аналізі амінокислот.

При гідролізі природних білків та пептидів виділяється близько 20 L- α -амінокислот, розміщення кожної з яких в поліпептидному ланцюгу кодується триплетом нуклеотидів в ДНК геному, що кодує даний білок.

Класифікація природних L- α - по природі радикала:

1. Ароматические
2. Алифатические
3. Гетероциклические

За полярністю радикала

1.а-к.з неполярними (гідрофобними) R-групами.

2.а-к.з полярними (гідрофільними) незарядженими R-групами.

- А-к. з негативно зарядженими R-групами.
- А-к. з позитивно зарядженими R-групами.

За здатністю к синтезу in vivo:

1. Заменимые (аланин, аспаргин, аспаргиновая кислота, глутамин, глицин, пролин, серин, цистеин)
2. Незаменимые (валин, лейцин, изолейцин, лизин, треонин, метионин, фенилаланин, триптофан)
3. Полузаменимые (аргинин, гистидин, тирозин, цистин)

Хімічні властивості:

1. Утворення пептидних зв'язків (за механізмом нуклеофільного заміщення). 2.

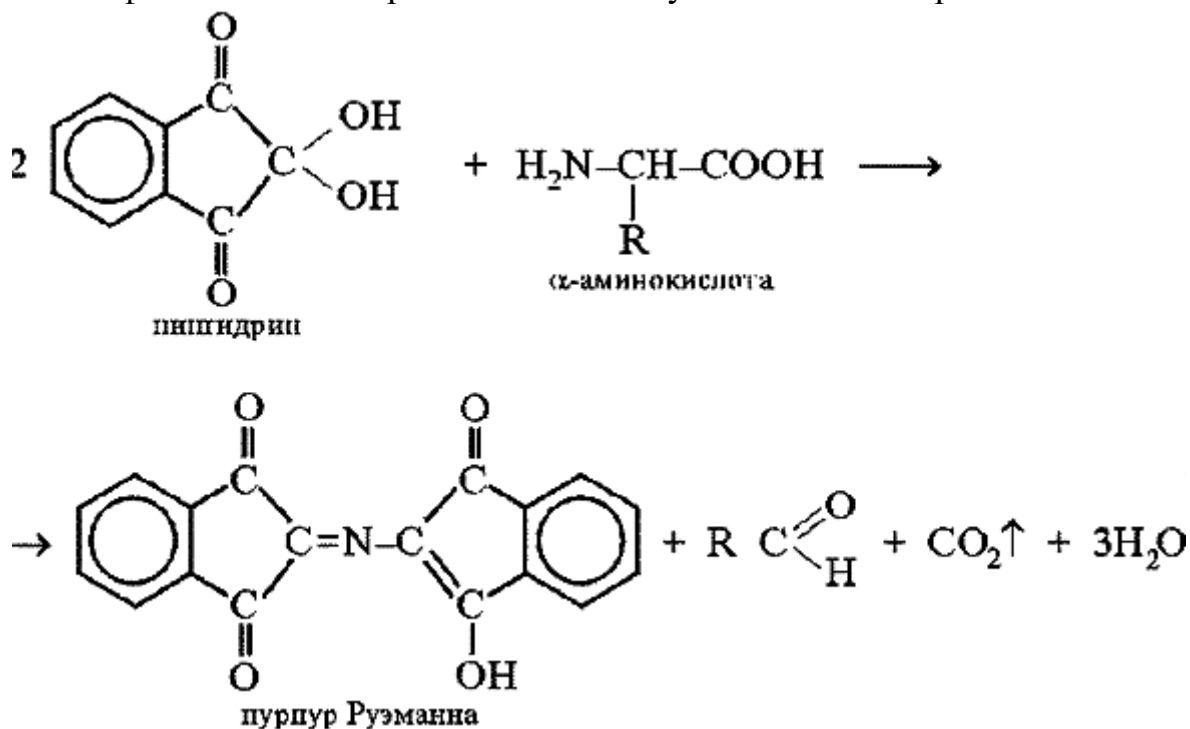
Біохімічні перетворення а-к.: *дезамінування. *трансамінування.

*декарбоксилювання.

3. Хімічні реакції, що використовуються для аналізу а-к.:*нінгідрінова реакція

*флуорескамінова реакція. Нінгідрінова реакція, кольорова реакція, вживана для якісного і кількісного визначення амінокислот, амінокислот і амінів. Нінгідрин є високочутливим реактивом на α -амінокислоти, що при нагріванні утворює комплекс

синьо-фіолетового забарвлення з максимум поглинання при $\lambda_{\text{мах.}} = 570 \text{ нм}$.



19. Білки та пептиди: визначення, класифікація, біологічні функції. Типи зв'язків між амінокислотними залишками в білкових молекулах. Пептидний зв'язок: утворення, структура; біуретова реакція.

Білки — складні високомолекулярні природні органічні речовини, що складаються з амінокислот, сполучених пептидними зв'язками.

Ф-ія: білки-ферменти каталізують протікання біохімічних реакцій і грають важливу роль в обміні речовин. Деякі білки виконують структурну або механічну функцію, утворюючи цитоскелет, що є важливим засобом підтримки форми клітин. Також білки грають важливу роль в сигнальних системах клітин, клітинній адгезії, імунній відповіді і клітинному циклі.

Класифікація: за складом виділяють прості і складні білки. **Протеїни** — при гідролізі тільки амінокислоти, **протеїди** — амінокислоти + небелкова група. Деякі простетичні групи служать кофакторами, необхідними для роботи ферментів. Інші, такі як полісахаридні ланцюжки, допомагають білку приймати потрібну конформацію і додають додаткову стабільність. Прикладами органічних простетичних груп в складі білків служать гем (в складі гемоглобіну), тіамін, біотин та інші. За типом простетичної групи складні білки поділяють на глікопротеїни, ліпопротеїни, хромопротеїни, нуклеопроїни, фосфопроїни, металопротеїни. Пептиди— родина природних чи синтетичних сполук, молекули яких складаються із двох і більше залишків α -амінокислот, з'єднаних у нерозгалужений ланцюг ковалентними пептидними зв'язками $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$.

Ф-ія:

1. Ферментативная (пепсин)
2. Структурная (кератин)
3. Регуляторная (гормоны)
4. Транспортная (гемоглобин)
5. Сократительная (актин, миозин)
6. Защитная
7. Поддержание онкотического давления

8. Гемостаз (зседання крові)

9. Рецепторна.

Пептиди також діляться за способом зв'язку амінокислот між собою:

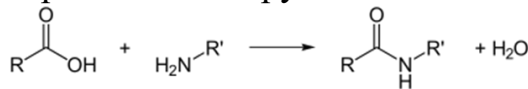
□ гомодетні — пептиди, амінокислотні залишки яких з'єднані тільки пептидними зв'язками;

□ гетеродетні пептиди — ті сполуки, в яких крім пептидних зв'язків зустрічаються ще й дисульфідні, ефірні та тіоефірні зв'язки.

Пептидний зв'язок — хімічний зв'язок, що виникає між двома молекулами внаслідок реакції конденсації між карбоксильною групою (-COOH) однієї і аміногрупою (-NH₂) іншої, при цьому виділяється одна молекула води (H₂O).

Молекула, що містить пептидний зв'язок називається амідом. Чотирьохатомна функціональна група -C(=O)NH- називається амідною групою або, коли мова йде про білки, пептидною.

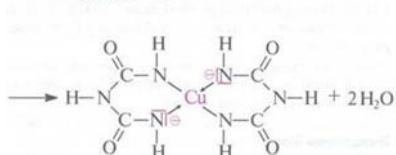
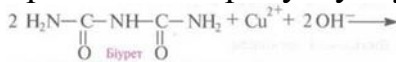
Пептидні зв'язки найчастіше зустрічаються у природі у складі пептидів і білків, де вони сполучають між собою залишки амінокислот. Пептидні зв'язки також є основою пептидної нуклеїнової кислоти (ПНА) (хімічний синтез). Пептидний зв'язок утворюється внаслідок реакції конденсації між карбоксильною і аміногрупою. При цьому аміногрупа відіграє роль нуклеофіла, заміщуючи гідроксил карбоксильної групи:



Оскільки -ОН є поганою відхідною групою, описана реакція конденсації протікає дуже важко. Зворотна реакція — руйнування пептидного зв'язку — називається реакцією гідролізу. За стандартних умов рівновага зміщена саме у сторону гідролізу і утворення вільних амінокислот (чи інших мономерних одиниць). Реакція конденсації, внаслідок якої відбувається формування пептидного зв'язку, потребує вкладу вільної енергії. Як у хімічному синтезі, так і в біосинтезі білків, це забезпечується активацією карбоксильних груп, внаслідок чого відходження гідроксильної групи полегшується.

Біуретова реакція: Речовини з характерним для пептидів і протеїнів пептидним зв'язком утворюють з іонами Cu(II) у лужному розчині комплексну сполуку інтенсивного кольору від червоного до фіолетового.

Приклад. Для сечовини ця реакція є якісною. Реакція отримала назву від проміжного продукту біурета, що при цьому утворюється.



20. Рівні структурної організації білків: первинна, вторинна, третинна та четвертинна структури. Олігомерні білки

Білки — складні високомолекулярні природні органічні речовини, що складаються з амінокислот, сполучених пептидними зв'язками. Зазвичай білки є лінійними полімерами — поліпептидами.

Первинна структура — пептидна або амінокислотна послідовність, тобто послідовність амінокислотних залишків у пептидному ланцюжку. Саме первинна структура кодується відповідним геном і найбільшою мірою визначає властивості сформованого білка.

Вторинна структура — локальне впорядкування фрагменту поліпептидного ланцюжка, стабілізоване водневими зв'язками і гідрофобними взаємодіями.

Найпоширеніші типи вторинної структури білків включають: α -спіралі (спіраль, що має 4 залишки на виток, стабілізована водневими зв'язками між пептидними групами з кроком у 4 ланки, зв'язи между каждым перой СО- группой и пятой NH - группой) і β -листи (кілька зигзагоподібних поліпептидних низок, в яких водневі зв'язки утворюються між відносно віддаленими ділянками ланцюжка або між різними ланцюжками, а не між близько розташованими пептидними групами, як це має місце для α -спіралі). Ще один из видов вторичной структуры – супер спіраль колагена.

Третинна структура — повна просторова будова цілої білкової молекули, просторове взаємовідношення вторинних структур одна до одної. Третинна структура загалом стабілізується нелокальними взаємодіями, найчастіше формуванням гідрофобного ядра, а також завдяки утворенню водневих зв'язків, солевих містків, інших типів іонних взаємодій, дисульфідних зв'язків між залишками цистеїну. 1. Йоная зв'язь между иионогенными радикалами (дополнительная аминокислотная или карбоксильная группа). 2. Гидрофобная зв'язь – вандерваальсовыє сили (между неполярными радикалами). 3. Дисульфидная зв'язь (остатки цистеина). Формы – глобулярная (α -спіраль, сферическая форма, пример – альбумин, глобин, миоглобин), фибриллярная – в-структура, волокнистое строение, растворимое в воде (в-кератин, в-фибрионин). Четвертинна структура — структура, що виникає в результаті взаємодії кількох білкових молекул, які в даному контексті називають субодинамиціями. Повна структура кількох поєднаних субодинамиць, що разом виконують спільну функцію, називається білковим комплексом. Закреплена водородными зв'язками и гидрофобным взаимодействием.

Багато білки мають у своєму складі кілька поліпептидних ланцюгів. Такі білки називають олігомерними, а окремі ланцюги - протомерами.

Протомери в олігомерному білку з'єднані безліччю слабких нековалентних зв'язків (гідрофобних, іонних, водневих).

ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ ТА ФУНКЦІОНУВАННЯ ОЛІГОМЕРНИХ БІЛКІВ

1. Олігомерні білки можуть містити різну кількість протомерів (наприклад, димери, тетра, гексамери і т. д.).

2. До складу олігомерних білків можуть входити однакові або різні протомери.

3. Різні за структурою протомери можуть пов'язувати різні ліганди.

4. Взаємодія одного протомера зі специфічним лігандом викликає конформаційні зміни всього олігомерного білка і змінює спорідненість інших протомерів до лігандів. Це явище носить назву кооперативних змін конформації протомерів.

5. У олігомерних білків з'являється нове порівняно з одноланцюговими білками властивість - здатність до алостеричної регуляції їх функцій.

Гемоглобін - олігомерний білок, функція якого регулюється різними лігандами.

Гемоглобін (НЬ) - складний олігомерний білок, що міститься в еритроцитах. Він складається з 4 протомерів, сполучених нековалентними зв'язками.

21. Фізико-хімічні властивості білків; їх молекулярна маса. Методи осадження. Денатурація білків.

1. Денатурація. Білкова молекула має нативну (функціональну) конформацію завдяки наявності великої кількості слабких зв'язків і швидко денатурує при зміні умов середовища, від яких залежить стабільність цих зв'язків. Зміна температури, іонної сили, рН, а також обробка органічними або деякими дестабілізуючими агентами може привести до порушення нативної конформації, що і називається денатурацією.

Разрушение связей:

1. Водородные связи – мочевина
2. Гидрофобные связи – ПАР
3. Дисульфидные связи восстановители (в-меркаптоэтанол)

Фактори стабілізації білка:

1. Гидратная оболочка – шар молекул води. Чим більше гідрофільність, тим більше полярних радикалів, тим більше шарів оболонки. Це так звана «зв'язана вода»
2. Заряд білкових молекул – кожен білок має вільно заряджені COO і NH₃⁺ групи.

2. Ренативація. При певних умовах денатурований білок може бути ренативований (оборотна денатурація). Це відбувається при видаленні денатуруючого або дестабілізуючого чинника. Наприклад, при видаленні сечовини діалізом поліпептиди мимовільно відновлюють свою нативну конформацію. Те ж відбувається при повільному охолодженні денатурованого нагріванням білка.

3. Молекулярна маса. Білки є високомолекулярними сполуками. Наприклад, в складі рибонуклеази (ферменту, що розщеплює РНК) міститься 124 амінокислотних залишку, і її молекулярна маса становить приблизно 14 000. Міоглобін (білок м'язів), що складається з 153 амінокислотних залишків, має молекулярну масу 17 000, а гемоглобін - 64 500 (574 амінокислотних залишку). Молекулярні маси інших білків вищі: глобулін (утворює антитіла) складається з 1250 амінокислот і має молекулярну масу близько 150 000, а молекулярна маса ферменту глутамагдегідрогенази перевищує 1 000 000.

4. Амфотерність. Найважливішою властивістю білків є їх здатність проявляти як кислі, так і основні властивості, тобто виступати в ролі амфотерних електролітів. Це забезпечується за рахунок різних диссоціюючих угруповань, що входять до складу радикалів амінокислот. Наприклад, кислотні властивості білку надають карбоксильні групи аспарагінової, глутамінової амінокислот, а лужні - радикали аргініну, лізину і гістидину. Чим більше дикарбонових амінокислот міститься в білку, тим сильніше виявляються його кислотні властивості, і навпаки.

5. Розчинність в воді. Білки мають більшу спорідненість до води, т. Е. Вони гідрофільних. Молекули білка, як заряджені частинки, притягують до себе диполі

води, які розташовуються навколо білкової молекули і утворюють водну або гідратну оболонку. Ця оболонка охороняє молекули білка від склеювання і випадання в осад. Величина гідратної оболонки залежить від структури білка.

Способы осаждения белка:

1. Осаждения нативного білка

- висолювання – висока концентрація нейтральних солей (NaCl , Na_2SO_4). Вони спочатку розчиняються у вільній воді, потім тягнуть воду гідратної оболонки. Менш гідрофільні швидко втрачають оболонку і осаджуються першими, більш гідрофільним потрібно повне насичення солями.

- водозабираючими речовинами – ацетон, етиловий спирт (50%)

2. Осаждения денатурованого білка

- солі важких металів – сполуки с SH групою

- кип'ятіння – посилення руху, послаблюються зв'язки, молекула розгортається, втрачає гідратну оболонку, вони зближаються и злипаються, білок осаджується.

22. Вуглеводи: визначення, класифікація. Моносахариди (альдози і кетози; тріози, тетрози, пентози, гексози, гептози), біомедичне значення окремих представників.

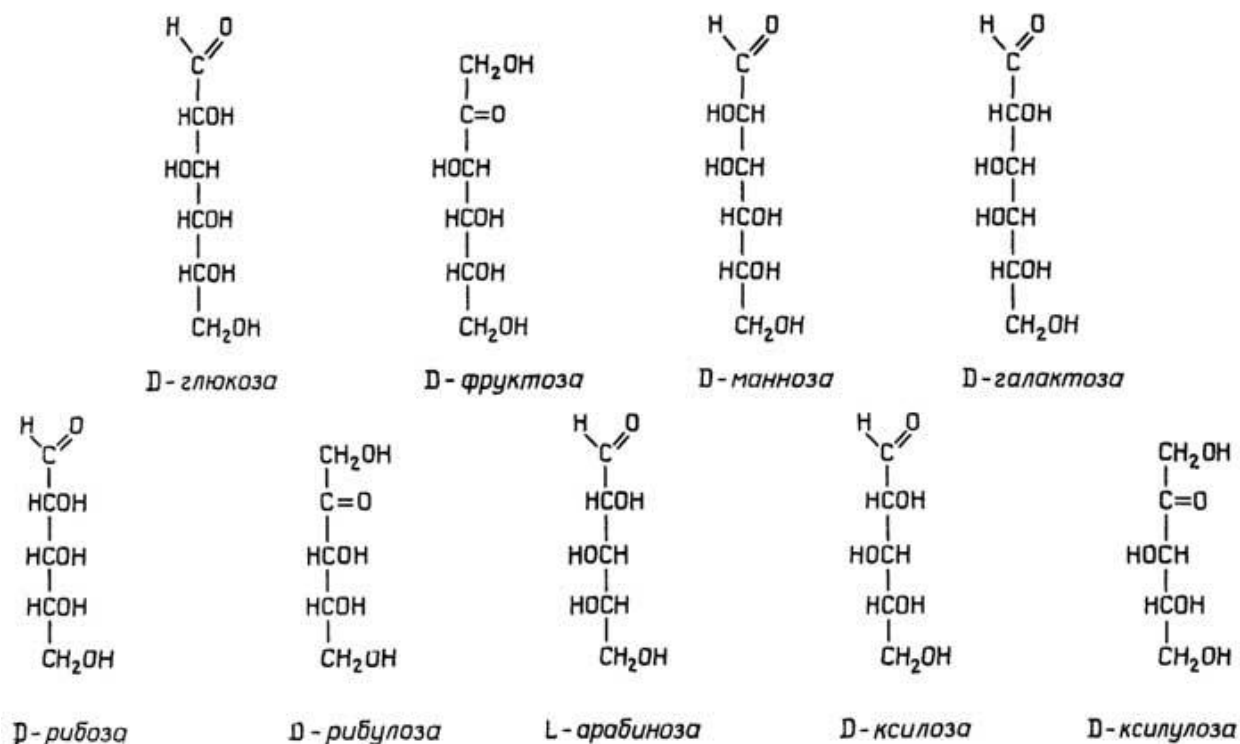
Углево́ды — органические вещества, содержащие карбонильную группу и несколько гидроксильных групп.

Класифікація:

1. Моносахариды – это простейшие углеводы, которые не гидролизуют с образованием более простых углеводов. Формула $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$.
2. Олигосахариды – углеводы, гидролизующие с образованием 2 – 10 молекул моносахаридов.
3. Полисахариды – высокомолекулярные углеводы, которые гидролизуют на 10 и более моносахаридов.

Альдозы — моносахариды, содержащие альдегидную группу в открытой форме. В циклической форме альдегидная группа может находиться в замаскированном виде (полуацеталей) – глицериновый альдегид.

Кетозы — моносахариды, содержащие кетогруппу в открытой форме. В циклической форме кето-группа может находиться в замаскированном виде (кеталей) - дигидрооксиацетон.



Одно из значений – синтез из глюкозы, галактозы, монозы – сорбита, дульцита, манита. Сорбит – синтез витамина С, дульцит – при восстановлении молочного сахара, манит – осмотический диуретик.

23. Моносахариды: пентозы (рибоза, 2-дезоксирибоза, ксилоза), гексозы (глюкоза, галактоза, манноза, фруктоза) – будова, властивості. Якісні реакції на глюкозу.

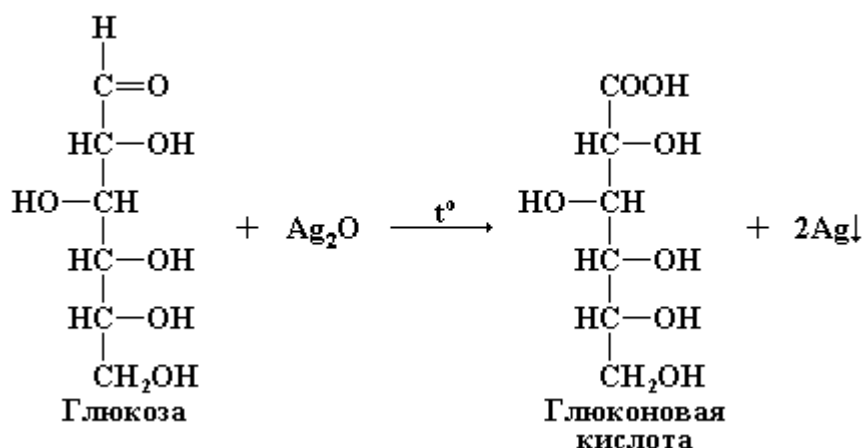
Стереоизомерия – изомерия определяется путем сравнения конфигурации хирального атома углевода с наибольшим номером с конфигурацией хирального центра глицеринового альдегида.

Циклические формы – при взаимодействии альдегидной группы с гидроксильной С-5 обр. пиранозы, гидроксогруппа – гликозидная. Если вступает С-4 группа – это фуранозы. Образуется дополнительный центр хиральности – аномерный альфа или бета.

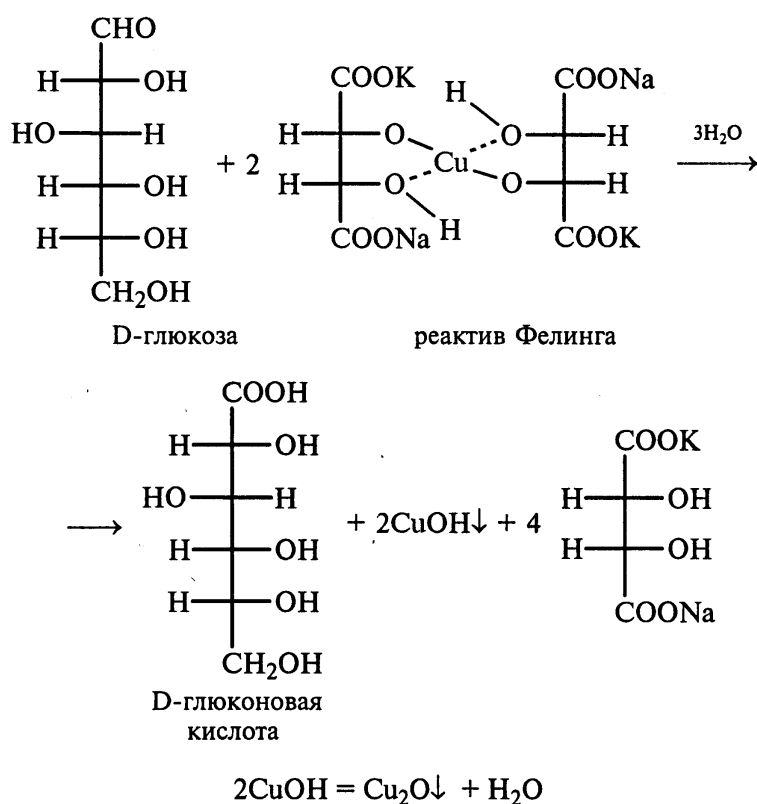
Таутомерия – в зависимости от растворителя спирт или вода альфа (бета) – D – глюкопиранозы. Различаются величиной удельного вращения, но со временем достигают постоянства. Изменение угла вращения плоскости поляризации света растворами сахаров называется **мутаротация**. Основа- способность к таутомерии (открытая + циклическая форма). **Аномеризация** – взаимопревращение альфа и бета аномеров с промежуточной стадией образования открытой оксиформой.

Качественные реакции:

1. Реакция «серебряного зеркала» реактив Томленса.



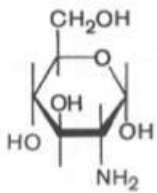
2. С реактивом Фелинга



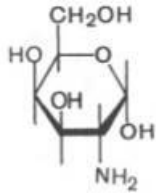
24. Будова та властивості похідних моносахаридів. Амінопохідні: глюкозамін, галактозамін. Уронові кислоти. L-Аскорбінова кислота (вітамін С). Продукти відновлення моносахаридів: сорбіт, маніт.

Аминосакхара – это производные моносахаридов, содержащие вместо гидроксильной группы (С-2) аминогруппу. Аминосакхара обладают основными свойствами и образуют с кислотами кристаллизирующиеся соли. Представители:

1. D-глюкозамин и галактозамин.



D-глюкозамин

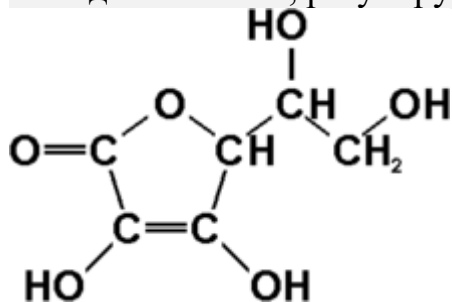


D-галактозамин

Функции - вырабатываемое хрящевой тканью суставов, является компонентом хондроитина и входит в состав синовиальной жидкости.

При окислении первичноспиртовой группы без затрагивания альдегидной получают гликуроновые (уроновые) кислоты, обычно альдегидная группа защищена в виде гликозида. Они входят в состав полисахаридов – гепарин (д-глюкуронова и Л-идуронова), гиалуроновая кислота. Они выводят в виде растворимых гликуронидов посторонние и токсические вещества из организма с мочой.

Аскорбиновая кислота – содержится в citrusовых, нестача – цинга. Это водорастворимый витамин, гамма – лактон 2 кето-Л-гулоновой кислоты. Проявляет сильные кислотные свойства, сильные восстанавливающие свойства. Также витамин С оказывает влияние на синтез ряда гормонов, в том числе антистрессовых, регулирует процессы кроветворения и нормализует проницаемость капилляров, участвует в синтезе белка коллагена, что необходимо для роста клеток тканей, костей и хрящей организма, улучшает способность организма усваивать кальций, выводит токсины, регулирует обмен веществ. Цинга – нарушение синтеза коллагена.



Сорбит, дульцит, манит – продукты восстановления глюкозы, галактозы, маннозы. Сорбит – синтез витамина С.

25. Олігосахариди: будова, властивості. Дисахариди (сахароза, лактоза, мальтоза), їх біомедичне значення.

Дисахариди — это О-гликозиды (полные ацетали), в которых вторая молекула моносахарида выполняет роль агликона.

Типы связей.

1) Восстанавливающие – полуацетальная ОН группа одного моносахарида и любая спиртовая ОН группа другого.

2) Невосстанавливающие – полуацетальные группы обоих.

Сахароза (Буряковий та тростинний цукор) $C_{12}H_{22}O_{11}$ — найважливіший із дисахаридів. Його добувають із цукрового буряку або із цукрової тростини.

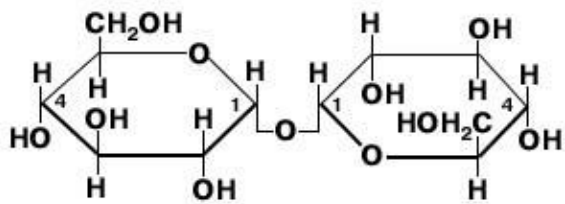
Складається з альфа-D-глюкозил-1, 2-бета-D-фруктозид. Не має відновлюючих властивостей. Розщеплюється в тонкому кишечнику.

Сахароза- невістанавлюючийся 1,2 зв'язок.

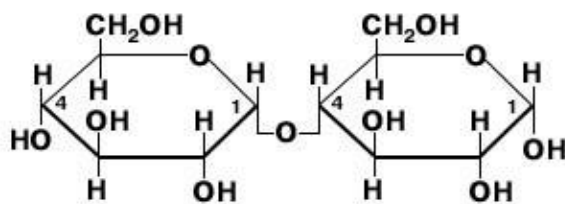
Лактоза – молочний цукор. Складається з залишків бета-D-галактози та альфа-D-глюкози сполучених 1,4-глікозидними зв'язками. Лактоза є важливим компонентом харчування дітей, входить до складу жіночого та коров'ячого молока.

Перетравлення в тонкому кишечнику під дією лактази.

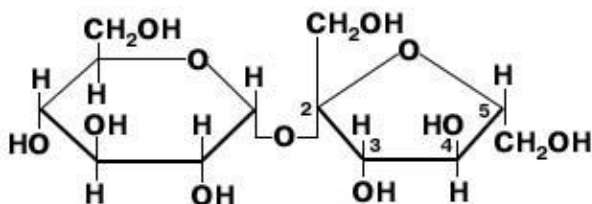
Мальтоза – солодкий цукор. Складається з альфа-D-глюкозил-1, 4-альфа-D-глюкоза. Утворюється в травному каналі людини під дією на крохмаль бета-амілази.



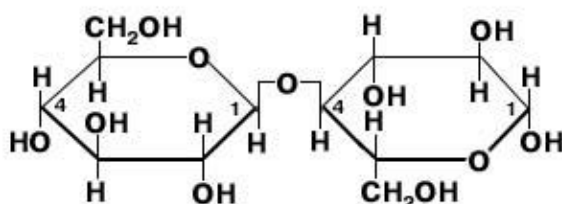
Трегалоза



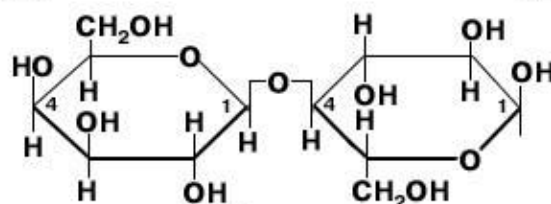
Мальтоза



Сахароза



Целлобиоза



Лактоза

26. Полісахариди. Гомополісахариди: крохмаль, глікоген, целюлоза, декстрини – будова, гідроліз, біомедичне значення. Якісна реакція на крохмаль.

Полісахариди – складні вуглеводи які побудовані із залишків десятків або сотень тисяч молекул моносахаридів та їх похідних за допомогою реакції конденсації.

Розрізняють: гомополісахариди та гетерополісахариди;

Розветвлённые и не розветвлённые.

Гомополісахариди - їх мономерами є залишки однакових моносахаридів. Існують вуглеводи тваринного (глікоген), рослинного (крохмаль, клітковина) та мікробного (декстран) походження.

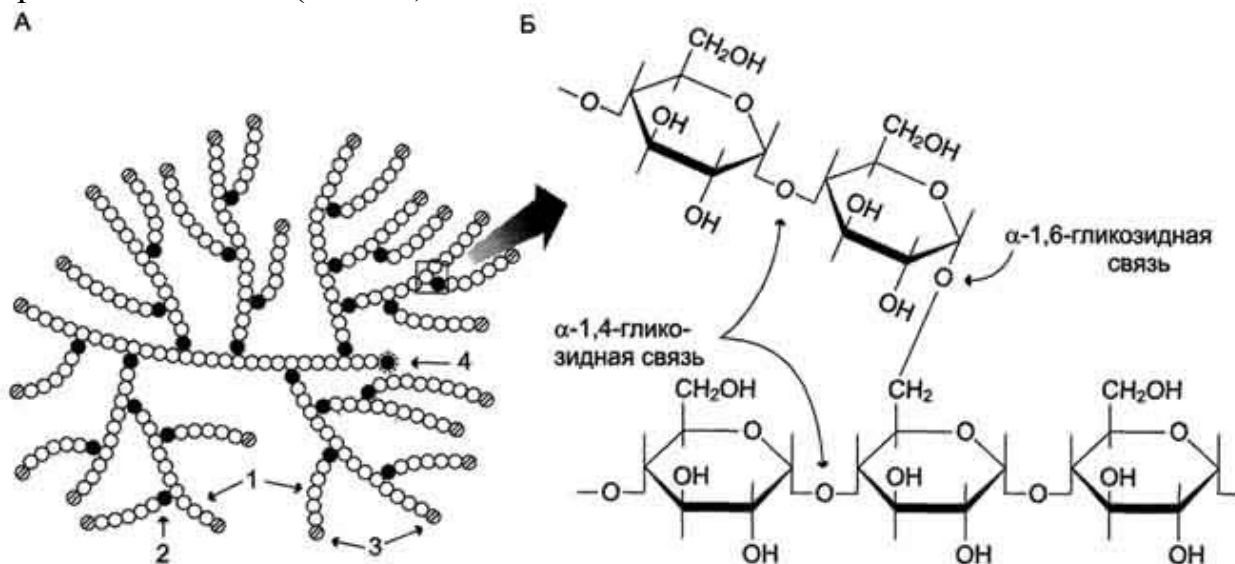
Крохмаль – рослинний полісахарид, що надходить в організм з рослинними продуктами харчування. Складається з амілози (15-20%) та амілопектину (80-85%).

Амілоза – лінійний полісахарид який складається з 200-1000 мономерів глюкози.

Амілопектин – розгалужений полісахарид. Головний ланцюг утворений альфа-1,4-глюкозидними зв'язками. Розгалуження формуються альфа-1,6-глюкозидними зв'язками. Між точками розгалуження 20-30 глюкозидних мономерів. Якісною реакцією на амілозу є взаємодія з йодом молекули якого заміщають у витках спіралі

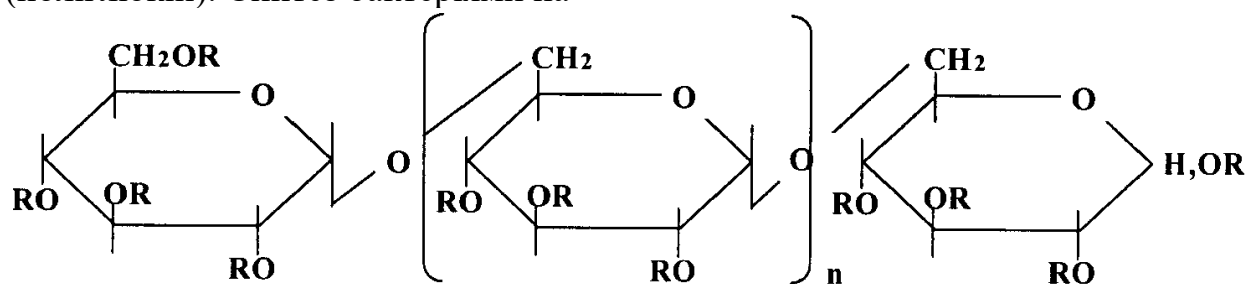
з утворенням комплексу синьо-фіолетового кольору. При нагріванні забарвлення зникає а при осадженні структура з'являються знов. При гідролізі крохмаль розкладається на дрібні частини з утворенням Декстринів.

Глікоген – полісахарид тваринного походження, який за своєю будовою схожий на амілопектин крохмалю (тваринний крохмаль), але має більш розгалужені молекули. Лінійні відрізки глікогену вміщують 6-12 залишків молекули глюкози. Глікоген утворює внутрішньоклітинні гранули – депо метаболічної енергії в яких резервується надлишок глюкози. Найбільший вміст глюкози міститься в печінці (2-5%) та хребцевих м'язях (0.5-2%).



Целюлоза (клітковина) – є основним структурним компонентом стінок рослин. До її складу входить 50% всього органічного вуглецю біосфери. Деревина складається на 50% з целюлози, а бавовна майже чиста целюлоза. Молекули целюлози – нерозгалужені ланцюги які складаються з залишків глюкози які сполучені бета – β 1,4-глюкозидними зв'язками. У травному каналі людини не розщеплюється.

Декстран – складається із залишків альфа-D-глюкози. Розгалужений полімер який синтезується в клітинах дріжджів та деяких бактерій. Використовується як заміник крові (поліглюкін). Синтез бактеріями на



зубах.

$\text{R}=\text{SO}_3\text{Na}$ or H

27. Гетерополісахариди: визначення, структура. Будова та біомедичне значення глікозаміногліканів (мукополісахаридів) – гіалуронової кислоти, хондроїтинсульфатів, гепарину.

Гетерополісахариди(ГАГ-глюкозамінглікани) – біополімери які побудовані із значної кількості різних моносахаридів і їх похідних.

За будовою розрізняють;

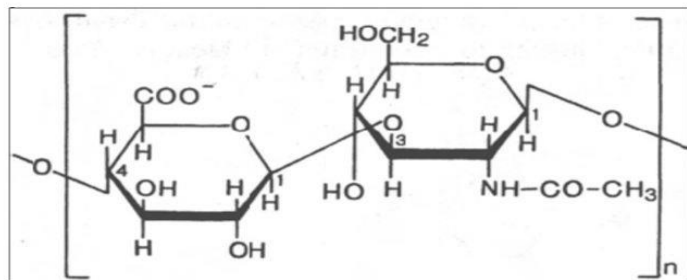
1)Гіалуронова кислота

- 2) Хондроєтин-4-сульфат
- 3) Хондроєтин-6-сульфат
- 4) Дерматан-сульфат - надає тургор клітині.
- 5) Кератан-сульфат - надає тургор клітині.
- 6) Гепарин.

Глікозаміноглікани (мукополісахариди) побудовані з дисахаридних залишків, що багато разів повторюються, моносахаридами яких найчастіше є гексуронові кислоти та N-ацетилпохідні гексозамінів. Разом з білками (протеоглікани) утворюють міжклітинний матрикс сполучної тканини, є основою слизів, які виконують роль фізіологічних мастил для суглобів.

Гіалуронова кислота – лінійний полісахарид, у якому дисахаридні фрагменти побудовані із залишків D-глюкорованої кислоти та N-ацетил-D-глюкозаміну. Входить до складу сполучної тканини епітелію нервової тканини скловидного тіла, є одним із компонентів клітинного матриксу.

Гиалуроновая кислота

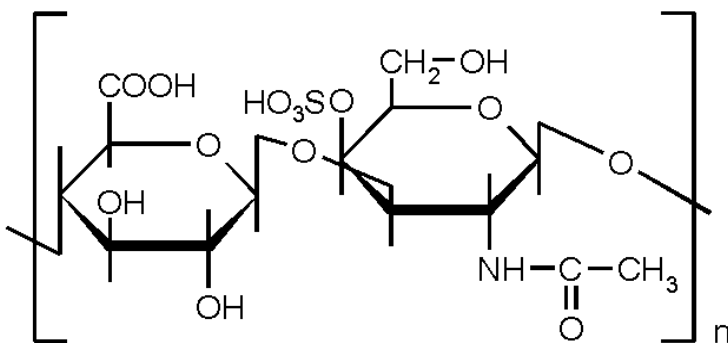


β-Глюкуроновая кислота

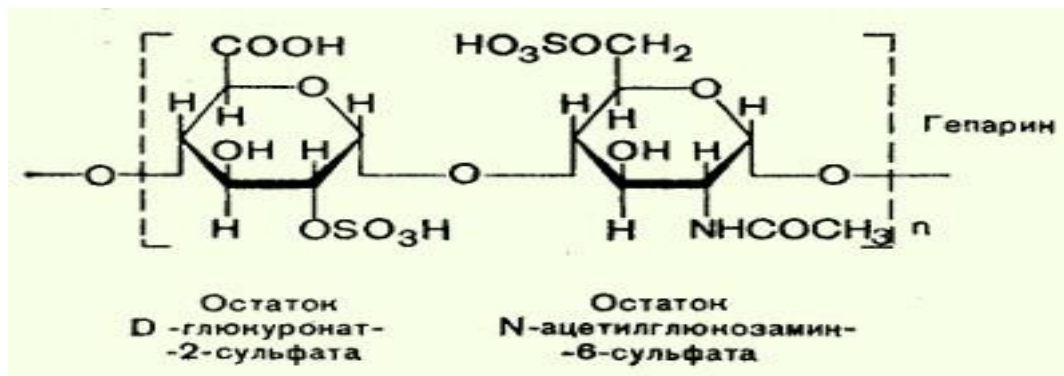
N-ацетилглюкозамин

Хондроїтинсульфати разом із протеогліканами є структурними компонентами хрящової тканини. Бере (Лещенко сказала) участь в кальцифікації кісток, синтезі гіалуронової кислоти, хондропротектори.

Дисахаридні фрагменти хондроїтинсульфатів складаються з D-глюкуронової кислоти та сульфатованого N-ацетил-D-галактозаміну. Бета-1-4 зв'язок.



Гепарин – полісахарид який синтезується гепатоцитами. Природний тканинний антикоагулянт.

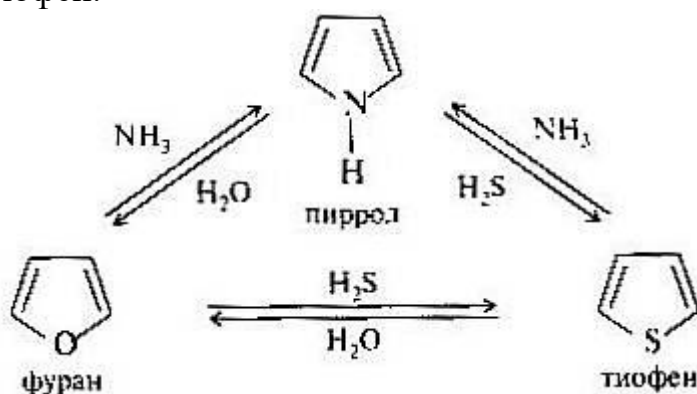


Дисахариди складаються із залишків N-сульфатованого D-глюкозаміну та залишком уронової кислоти.

28. П'ятичленні гетероцикли з одним гетероатомом (пірол, фуран, тіофен). Біомедичне значення тетрапірольних сполук: порфінів, порфіринів, гема.

Гетероциклічні сполуки – біоорганічні сполуки циклічної будови, у складі циклів яких, крім атомів вуглецю, містяться також атоми інших елементів – азот, кисень, сірка.

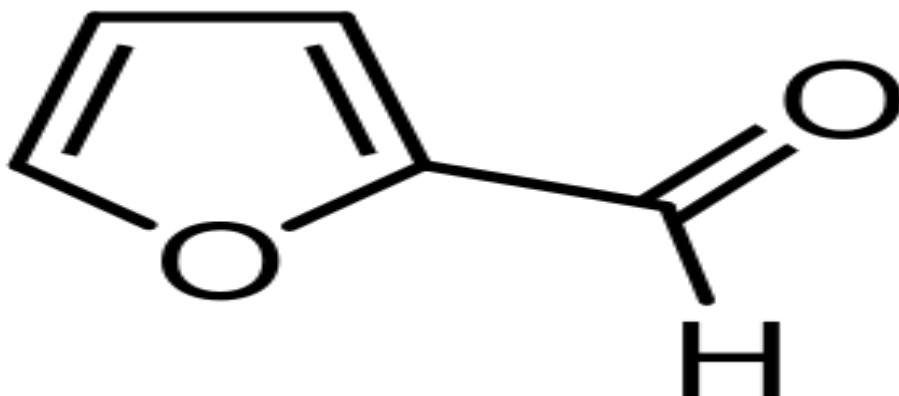
П'ятичленні гетероцикли з 1 гетероатомом. До цієї групи належать – пірол, фуран, тіофен.



Пірол – безбарвна рідина, що за запахом нагадує хлороформ. Зустрічається у складі багатьох лікарських засобів. Пірол має властивості основи та слабкої NH-кислоти. Проміжний продукт синтезу проліну.

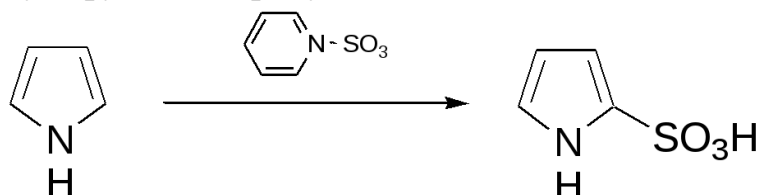
Фуран це безбарвна легкозаймиста, досить нестабільна рідина з температурою кипіння близької до кімнатної. Є токсичною і може бути канцерогенною.

Каталітичним гідруванням фурана на паладієвих каталізаторах добувають тетрагідрофуран. Похідна фурфурол (Фурацилін, фуразолідол) – має сильні бактеріоцидні властивості.

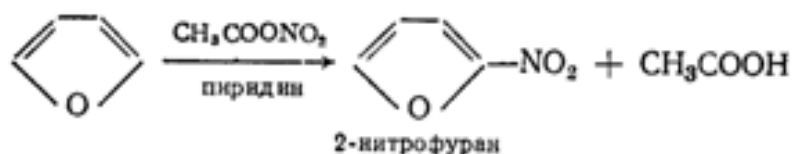


Тіофен — гетероциклічна органічна сполука, яка складається із чотирьох атомів Карбону та одного атома Сульфуру в п'ятичленне кільце. Сполуками, аналогічними тіофену є фуран та пірол, де атоми S відповідно замінені на угруповання O та NH. Є основою вітаміну Н –біотин(регуляція обміну білків і жирів в організмі)

Сульфування піролу



Нітрування Фурану



Біологічно важливими похідними піролу є тетрапірольні сполуки – похідні ароматичного макроциклу порфіну.

Порфін – тетрапірольня сполука яка побудована з піролінового, пірольного, та 2 ізопірольних ядер. При окисненні перетворюється на білірубін.

Порфірин –порфін з боковими радикалами (COOH. CH=CH, CH3)

Гем- небілкова протетична група гемоглобіну та цитохромів, що містить йон Fe²⁺, закріплений координаційними зв'язками в центрі великого гетероциклічного органічного кільця — порфірину.

Похідні – порфірин, в комплексі з атомами заліза, міді або магнію є компонентами складних білків які беруть участь у транспорті кисню. Гемоглобін містить в собі металопорфірини.

Протопорфірин, який міститься в гемоглобіні, разом із Fe утворює **гем** – пігмент червоного кольору, що надає відповідне забарвлення еритроцитам та крові людини.

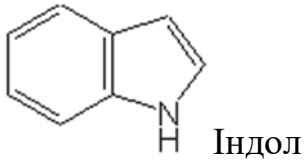
Сполука з;

- 1) магнієм-хлорофіл.
- 2)Ферум-гемоглобін
- 3)Кобальт-коболамин B12 вітамін

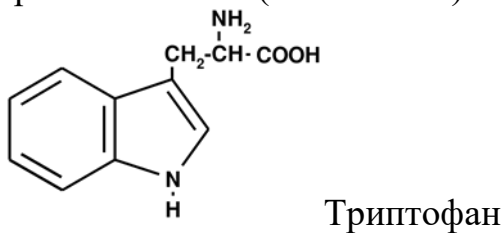
29.Індол та його похідні:триптофан та його реакції утворення триптаміну та серотоніну.

Індоксил, скатол, скатоксил-значення в процесах гниття білків у кишечнику.

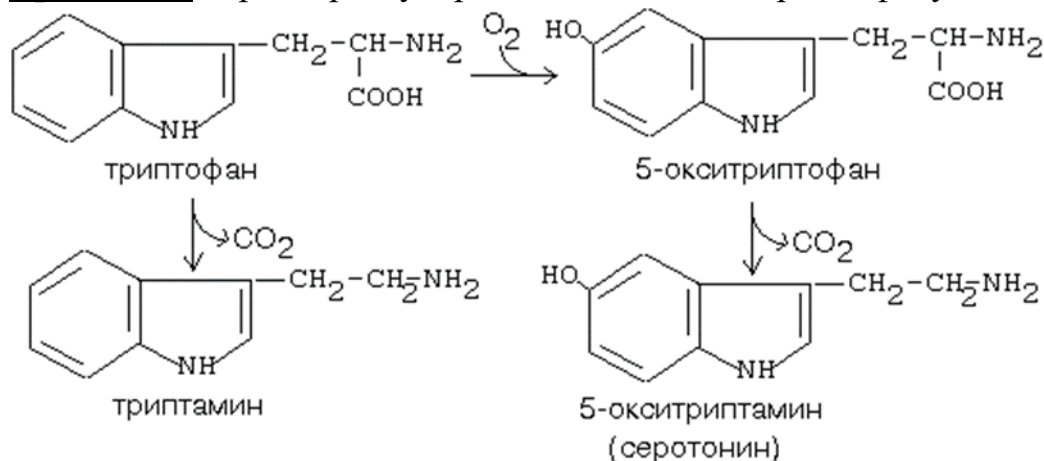
Індол (бензопірол) - конденсована гетероциклічна сполука, до складу входять бензольне та пірольне кільця, ароматичний. Не має основних властивостей, ацидофобний, активно вступає в реакції електрофільного заміщення.



Триптофан-амінокислота, що входить до складу поліпептидів рослинних і тваринних організмів. Похідні триптофану-триптамін і серотонін. Надходить в організм з їжею (незамінний).



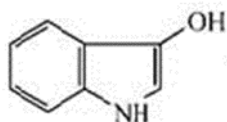
Триптамін-гормон росту в рослинах. Похідне триптофану.



Серотонін-нейромедіатор головного мозку, збільшує артеріальний тиск, активує функцію згортання крові, регулятор нервової системи. Функцій людини. Похідне триптофану. Нестача: алкоголізм, шизофренія, депресія.

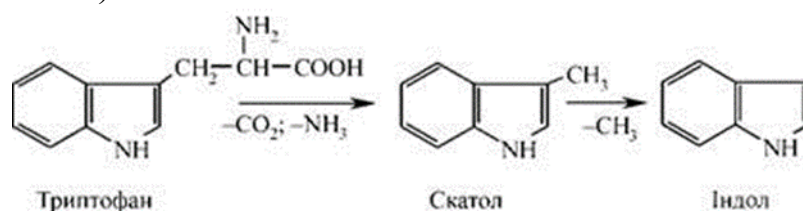
Індоксил-утворюється в товстому кишечнику в результаті гниття білків, детоксикується в клітинах печінки у вигляді калієвої сілі (індикан). За рівне індикану можливо визначити:

- 1) Зниження рівня в крові (порушення функції печінки)
- 2) Зниження рівня в сечі при незміненому рівні в крові (порушення видільної функції нирок)
- 3) Показник функціонального стану товстого кишечника (мікрофлори)



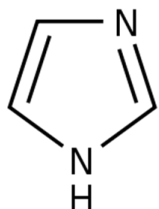
Індоксил

Скатол-продукт гниття білків, міститься у калі. У великих концентраціях має відразливий запах, в менших концентраціях-вершково-молочний, в ще менших-квітковий. Похідне скатоксил (виводиться з організму разом з каловими масами, запах).



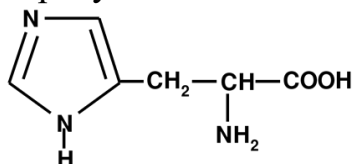
30.Пятичленні гетероцикли з 3-ма гетеро атомами азоту. Піразол, піразолон, похідні піразолону-5, як лікарські засоби (антипірін, амідопірін, анальгін). Імідазол та його похідні: гістидин, гістамін.

Імідазол-5-членний гетеро цикл з 2ма атомами азоту і 3ма атомами вуглецю, ізомер піразолу. Входить до складу багатьох біомолекул та лік.засобів.Його похідні: гістидин та гістамін.

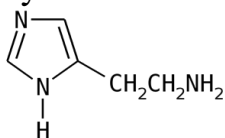


Імідазол

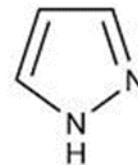
Гістидин- амінокислота, яка входить до складу білків, в т . ч. глобіну. В гемоглобіні. За рахунок цієї кислоти білок глобін зв'язується з атомом заліза гему



Гістамін – медіатор алергічної реакції, має властивість тканинного гормону, що розширює кровоносні судини, його концентрація в міжклітинних просторах зростає в умовах запального процесу та алергічних станах.

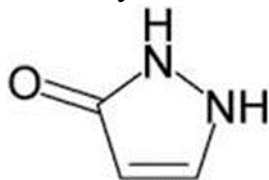


гістамин



Піразол - ізомер імідазолу, амфотерний, утворює асоціати.

Піразолон-5 - безбарвна кристалічна речовина, при нагріванні сублімується розчинна у воді та етанолі, погано розчинна в ефірі, толуені, хлороформі та бензені. Синтезують анальгін, антипірін, амідопірін.



піразол

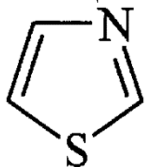
Антипірін — жарознижуючий і болезаспокійливий препарат. Застосовується при невралгіях, мігрені, ревматизмі.

Амідопірін - жарознижувальний, болезаспокійливий и протизапальний. За фармакологічними власт. Близький до антипірну, але активніший.при головному болю, невралгіях, артритях, міозитах, при гострому ревматизмі.

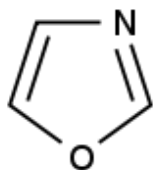
Анальгін — болезнижуючий і жарознижувальний препарат. Вживається при головному та інших болях.

31. 5-членні гетеро цикли з 2ма різними гетеро атомами. Тіазол, оксазол. Тіазол як струк. компонент молекули тіаміну (вітаміну B1).

Тіазол і оксазол слабкі основи, слабо вступають в реакції електрофільного заміщення.



Тіазол



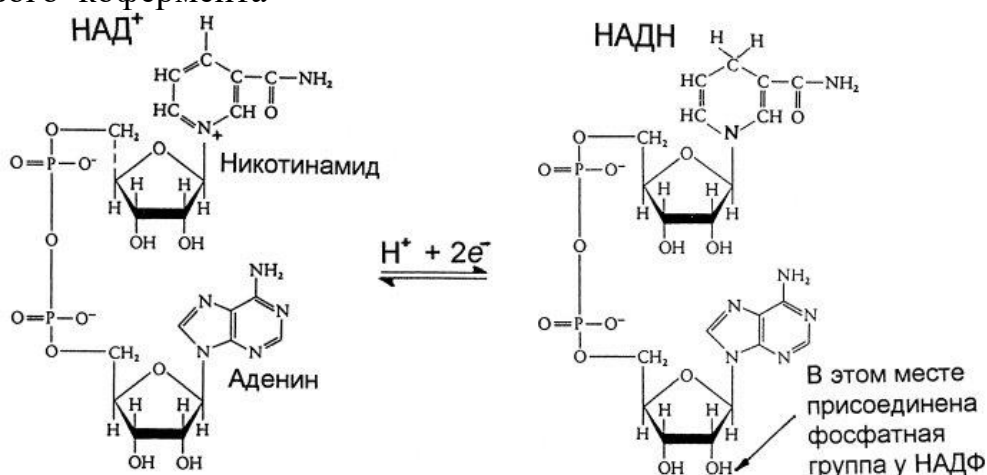
Оксазол

Оксазол-використ. у синтезі амінокислот та пептидів. Протитуберкульозний засіб.

Тіазол-рідина без кольору з запахом піридину, розчинний у воді і деяких органічних розчинниках. Вступає в реакції електрофільного і нуклеофільного заміщення.Тіазольний цикл входить до складу вітаміну B1 (тіаміну) (при нестачі порушення обміну білків, жирів та вуглеводів – хвороба бері-бері) і коферменту кокарбоксілази, також деяких лікарських засобів, наприклад норсульфазола. Структурний фрагмент антибіотиків пеніцилінів.

32. Шестичленні гетероцикли з атомом азоту: піридин.Нікотинамід(вітамін PP).як складова частина окислювально-відновних піридинових коферментів.Піридоксин та мол. форми віт.В₆. Піридин C₅H₅N - це

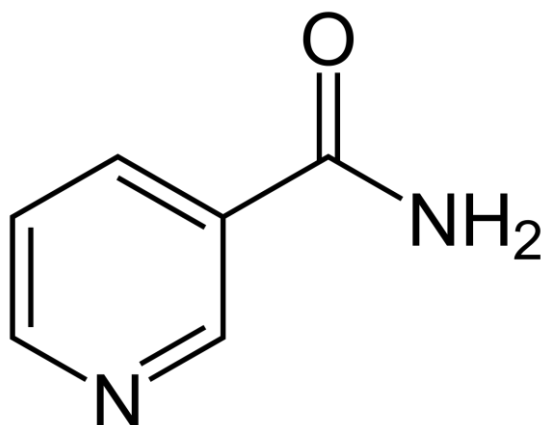
шестичленна ароматична гетероциклічна сполука з одним гетероатомом азоту в циклі, безбарвна рідина з неприємним запахом, добре розчинна у воді. Завдяки наявності подвійних зв'язків в молекулі спричиняє його високу реакційну здатність. Має основні властивості. Важко вступає в реакції електрофільного заміщення, важко окислюється, але легше гідрується. Гомологи піридину окислюються в піридинкарбонові к-ти. Неподілена пара електронів відповідає за прояв його основних властивостей. Реакції окислення-відновлення моделюють дію важливого кофермента



НАД⁺,

похідні піримідину деякі віт. гр. В, які виступають в ролі структурних елементів коферментів.

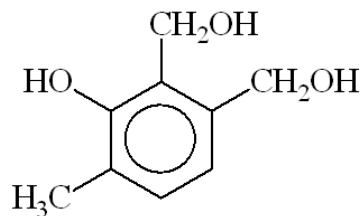
Важливі



Нікотинамід

є формою віт РР(В5). Також він є

частиною ферментних систем, які відповідають за окисно-відновні процеси в організмі, а диетиламід нікотинової к-ти - кордіамін є ефективним стимулятором ЦНС. Похідні вітаміну РР (нікотинамід): Нікотин-амідаденіндинуклеотид (НАД⁺) та нікотинамідаденіндинуклеотидфосфат (НАДФ⁺) входять до складу ферментів дегідрогеназ, які належать до класу оксидоредуктаз. За хімічною природою ці коферменти є динуклеотидами, в яких є моонуклеотиди амідів нікотинової кислоти та аденіну, сполучені за допомогою кисневого містка між залишками фосфату (НАД⁺).



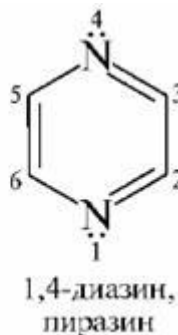
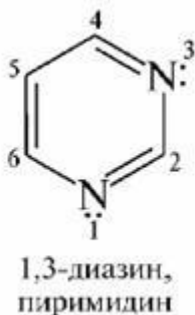
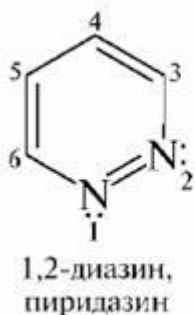
Вітамін В₆

(піридоксин)

Піридоксин(віт. В₆) використовується перш за все як стимулятор в обміні речовин. Він є коферментом білків, які беруть участь у переробці амінокислот і регулюють засвоєння білка. Піридоксин бере участь у виробництві кров'яних тілець і їх пігменту - гемоглобіну і бере участь в рівномірному постачанні клітин глюкозою. Молекулярними формами піридоксину є піридоксол, піридоксаль, піридоксамін, які по функції майже нічим не відрізняються.

33. Шестичленні гетероцикли з двома атомами азоту. Діазини: піримідин, піразин, піридазин. Азотисті основи- похідні піримідину (урацил, цитозин, тимін).

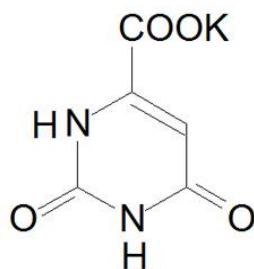
Діазини – сполуки, що мають 2 азотисті основи.



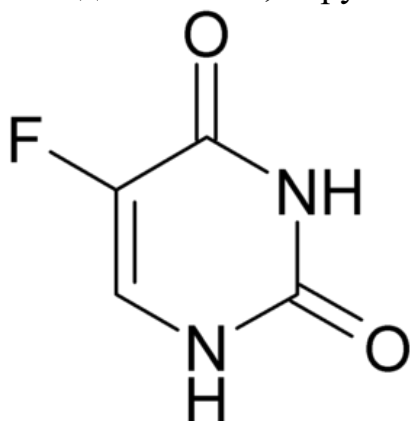
Особливо важливими є похідні піримідину – урацил, тимін і цитозин, які входять до нукл.к-т. Для них характерна лактим-лактамна і аміно-імінна таутомерія. Мають міцні водневі зв'язки, це відіграє важливу роль у формуванні нуклеїнових к-т. Основне значення піримідину полягає в тому, що він є родоначальником класу піримідинових основ. Ароматичні властивості. Подібно бензолу, піридин вступає в реакції електрофільного заміщення. Нікотинова кислота і її амід - важливі лікарські препарати. Урацил (2,4-діоксопіримідин) – піримідинова основа, яка є компонентом рибонуклеїнових к-т і як правило відсутня в ДНК, входить до складу нуклеотиду. У складі нуклеїнових кислот може комплементарно зв'язуватися з аденіном, утворюючи два водневих зв'язки. Урацил і тимін (метилурацил) є нормальними продуктами розщеплення нуклеїнових кислот. У живих організмах урацил перебуває у складі нуклеотидів (разом з рибозой і фосфатної кислотою), що грають надзвичайно важливу роль у біосинтезі білків, вуглеводів, жирів і інших життєво важливих речовин. Створення на основі цілеспрямованого синтезу структурно близьких аналогів урацилу призвело до отримання речовин-антагоністів, що пригнічують синтез ДНК і тим самим зростання злоякісних пухлин. Цитозин - азотиста основа, похідна піримідину. З рибозой утворює нуклеозид цитидин, входить до складу нуклеотидів ДНК і РНК. Під час реплікації і транскрипції за принципом комплементарності утворює три водневих зв'язки з гуаніном. Тимін (5 - метилурацил) – похідний піримідину, одна з п'яти азотистих основ. Присутній у всіх живих організмах, де разом з дезоксирибозой входить до складу нуклеозиду

тимідину, який може фосфорилуватися 1-3 залишками фосфорної кислоти з утворенням нуклеотидів тимідин моно-, ди-або трифосфornoї кислоти (ТМФ, ТДФ і ТТФ). Дезоксирибонуклеотиди тиміну входять до складу ДНК, в РНК на його місці розташовується рибонуклеотид урацила. Тимін комплементарний аденіну, утворюючи з ним 2 водневі зв'язки.

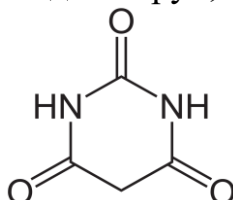
34. Похідні піримідину як лікарські засоби: 5-фторурацил, оротат калію. Барбітурова кислота; барбітурати як снодійні та протиепілептичні засоби (фенобарбітал, веронал).



Калієва сіль урацил-6-карбоної, оротової к-ти – стимулятор обмінних процесів, а метилтіоурацил застосовується при лікуванні захв., пов'язаних з порушенням функції щитоподібної залози. Оротат калію надає анаболізму (що підсилює синтез білка) дію при порушенні білкового обміну, що супроводжується дефіцитом оротової кислоти, застосовують при таких захв. як: інфаркт міокарда, хронічна серцева недостатність, порушення серцевого ритму.



5-фторурацил – протипухлинний препарат з групи антиметаболітів, антагоністів піримідинів. Інгібує процес ділення клітин шляхом блокування синтезу ДНК і основи структурно недосконалої РНК (внаслідок впровадження фторурацилу в її структуру). Вона має кислі властивості за рахунок воднів метиленової і імідних груп, які можуть заміщатися на метали.

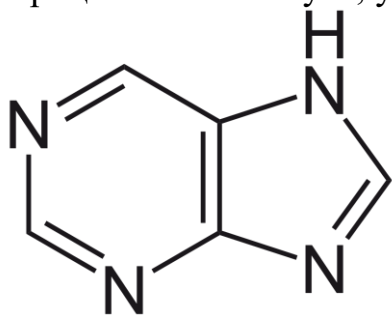


Барбітурова кислота являє собою циклічний уреїд – який одержують шляхом конденсації сечовини з двохосновною маленовою кислотою. Барбітурова кислота сама не є лікарським препаратом, але може давати велику кількість похідних, більшість з яких одержуються за рахунок заміщення воднів метильної групи різними радикалами.

В зв'язку з цим одержано велику кількість терапевтично активних лікарських препаратів, головним чином снодійних засобів. деякі барбітурати поряд із

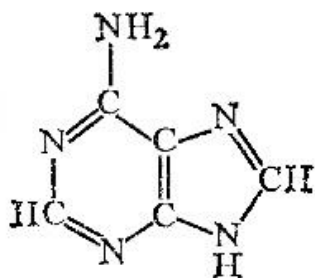
снодійною дією проявляють проти судомну дію (фенобарбітал), інші використовуються як наркотичні засоби (гексенал). Фенобарбітал протисудомний засіб з групи барбітуратів. Зазвичай фенобарбітал розглядають як снодійний засіб. Дійсно, він має виражену снодійну дію і використовується при розладах сну. Найбільше значення цей препарат застосовується як протиепілептичний засіб. У малих дозах фенобарбітал виступає як заспокійливий засіб, і у поєднанні з іншими препаратами (спазмолітиками, судинорозширювальними засобами) його використовують при нейровегетативних розладах. Фенобарбітал призначають також при хорей, спастичних паралічах, різних судомних реакціях. Веронал - снодійний засіб, виявляє седативну і міорелаксуючу дію.

35. Пурин та його похідні. Амінопохідні пурину (аденін, гуанін), їх таутомерні форми, біохімічне значення в утворенні нуклеотидів та коферментів. Пурин - це біциклічна гетероциклічна сполука, утворена конденсованими ядрами піримідина

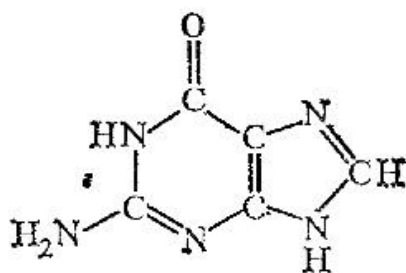


та імідазолу.

Найбільш важливі гідрокси- та амінопурини, які беруть участь в процесах життєдіяльності. Пурини - аденін і гуанін, є структурними компонентами нуклеотидів, що виконують різноманітні функції в організмі. До нуклеотидів відноситься АТФ, що пояснює значення пуринів в енергетичному обміні. Пуринові основи є компонентами нуклеїнових кислот, вторинних посередників у дії гормонів, кофакторів і переносників метаболітів в різних біохімічних реакціях. Важливі гідроксипурини: гіпоксантин, ксантин, мочевая кислота – утворюються в організмі при метаболізмі нуклеїнових к-т. Амінопурини - найважливіші 6-амінопурин або аденін, та 2-аміно-6-гідроксипурин або гуанін які є обов'язковими складовими нуклеїнових к-т. Аденін також входить до складу деяких коферментів. Для аденіну можлива прототропна таутомерія за рахунок міграції атома Н між N-7 і N-9. Для гуаніну можлива також лактим-лактамна таутомерія. При дії азотистої к-ти на аденін і гуанін відбувається їх дезамінування з утворенням гіпоксантину і ксантину. Аденін, гуанін є складовими нуклеозидів, таким чином фосфорні ефіри нуклеозидів являються нуклеотидами, які в свою чергу входять до складу нуклеїнових кислот і багатьох коферментів. Аденін і гуанін входять до складу, як ДНК так і РНК. Біологічна роль – мономери ДНК та РНК, коферменти, макроерги АТФ, ГТФ, циклічні нуклеотиди цАМФ, цГМФ (вторинні переносники).



аденін



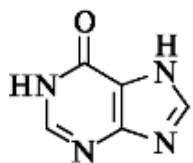
гуанін

36. Гідроксипохідні пурину: гіпоксантин, ксантин, сечова кислота.

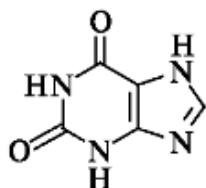
Метильовані похідні ксантину (кофеїн, теофілін, теобромін) як фізіологічно активні сполуки з дією на центральну нервову та серцево-судинну систему

Під час ферментативного розщеплення нуклеотидів (структурних компонентів нуклеїнових кислот ДНК та РНК) утворюються гідроксипохідні пурину, що мають самостійне медичне значення. Це такі продукти окислення пурину, як гіпоксантин, ксантин та сечова кислота. При відкладанні у суглобах – подагра.

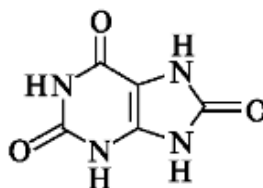
ГИДРОКСИПУРИНЫ



ГИПОКСАНТИН

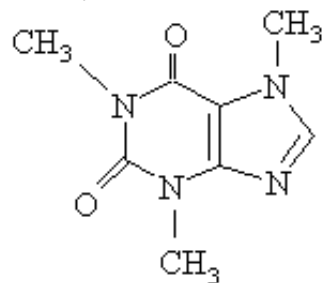


КСАНТИН

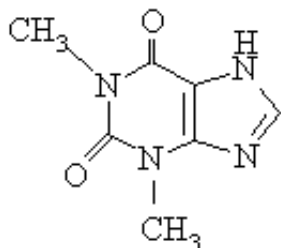


МОЧЕВАЯ КИСЛОТА

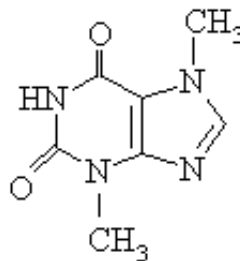
Метильовані похідні ксантину (Кофеїн, теофілін, теобромін) є фізіологічно активними речовинами, що належать до рослинних алкалоїдів. Ці сполуки містяться в широко вживаних напоях та продуктах харчування і завдяки їх фармакологічним властивостям використовуються як лікарські засоби. Кофеїн – кофе, теофілін – чай, теобромін – какао боби. Стимуляція нервової системи, підвищення артеріального тиску, підсилюється секреторна діяльність [шлунку](#).



Кофеин



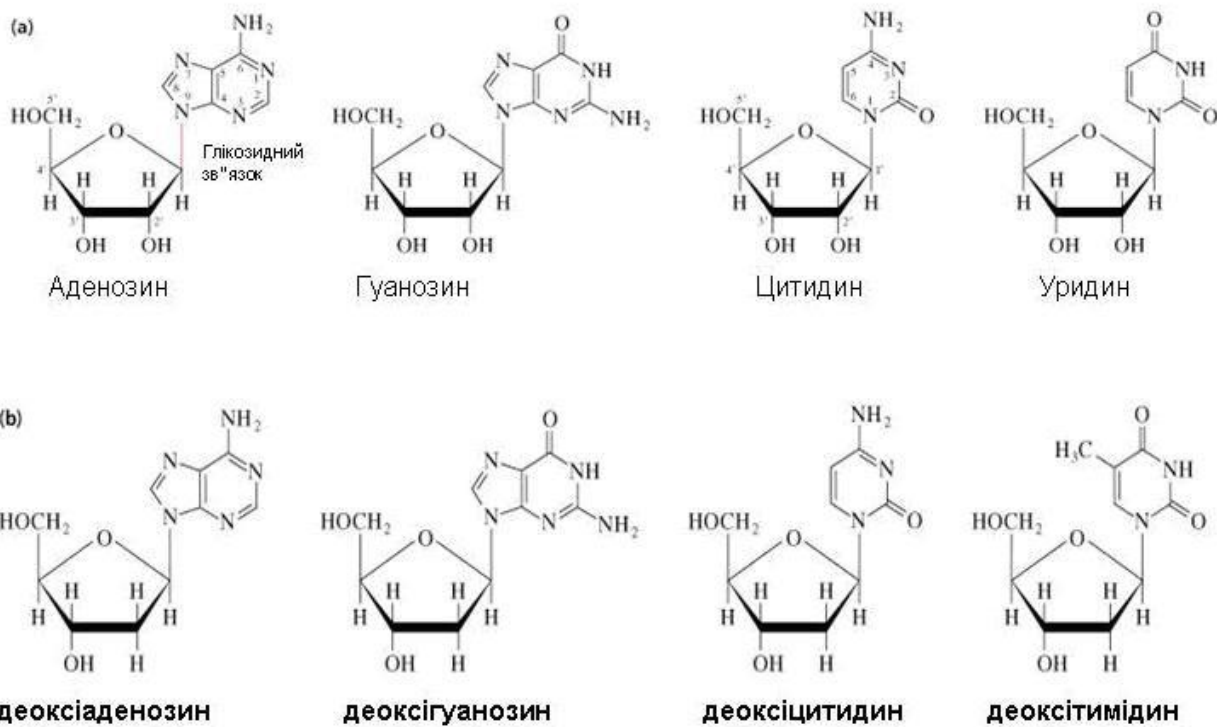
Теofilлин



Теобромин

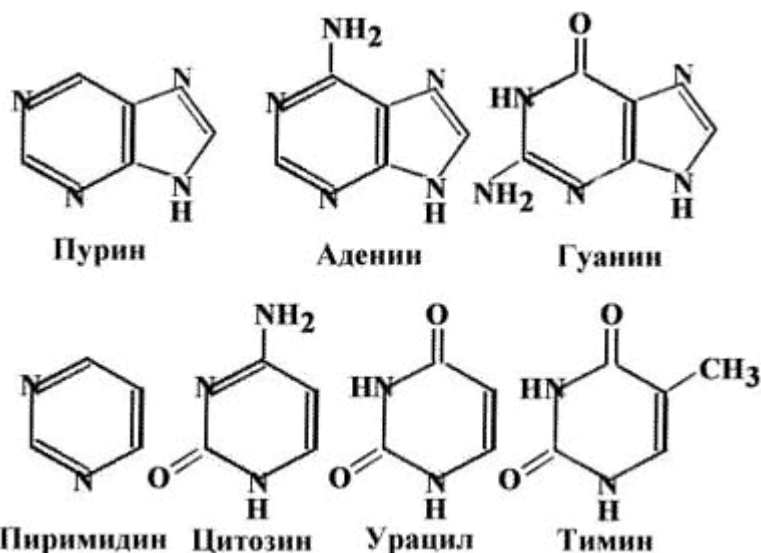
37. Нуклеозиди, нуклеотиди. Азотисті основи пуринового і піримідинового ряду, що входять до складу природних нуклеотидів. Мінорні азотисті основи.

Нуклеозиди - двокомпонентні біоорганічні молекули, що складаються з азотистої основи пуринового чи піримідинового ряду та пентози (D-рибози або 2-дезоксид-рибози) – рибонуклеозиди та дезоксирибонуклеозиди. Утворюється після відщеплення від нуклеотиду залишку фосфорної кислоти. В молекулі нуклеозиду цукор поєднаний через перший вуглецевий атом β-глікозидним зв'язком з азотом пуринової або піримідинової основи.



Нукле

отид — фосфорні ефіри нуклеозидів, нуклеозидфосфати. Нуклеотиди є складовими частинами нуклеїнових кислот і багатьох коферментів. Вільні нуклеотиди, зокрема АТФ, цАМФ, АДФ, грають важливу роль в енергетичних і інформаційних внутрішньоклітинних процесах. Нуклеотиди - Це мономери нуклеїнових кислот. Нуклеїнові кислоти в еукаріотичних клітинах знаходяться в ядрі. Вони є у всіх живих організмів.

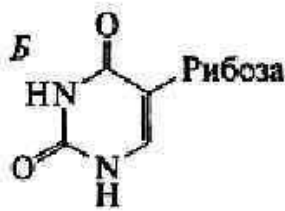


МИНОРНЫЕ ОСНОВАНИЯ

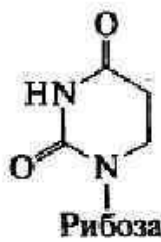
Необычные метилированные формы обычных азотистых оснований (аденина, гуанина, цитозина, тимина, урацила), редко встречающиеся в нуклеиновых к-тах наряду с обычными. Минорные пиримидиновые основания — 5-метилцитозин, 5-оксиметилцитозин и др., минорные пуриновые основания — 2-метиладенин, 1-метилгуанин и др. Содержание М. о. наиб. высоко в транспортных РНК (до 10% от

общего содержания азотистых оснований).

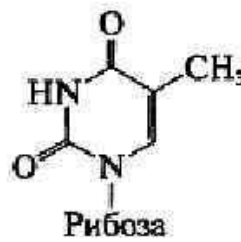
Минорные основания, обнаруженные в составе РНК



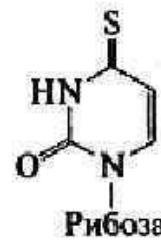
Псевдоуридин (ψ)



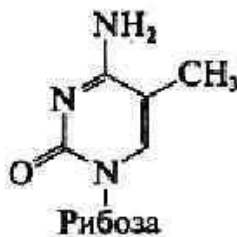
5,6-Дигидроуридин
(DHU)



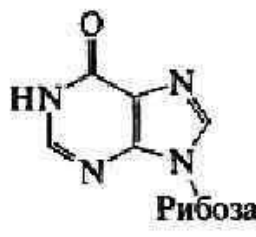
5-Метилуридин-
риботимидин (rT)



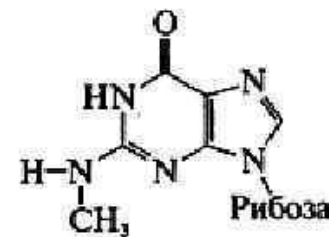
4-Тиоуридин
(4-thio U)



5-Метицитидин
(5-meC)



Инозин (I)



²N-Метилгуанозин (²meG)

38. Нуклеозиди. Нуклеотиди як фосфорильовані похідні нуклеозидів (нуклеозидмоно-, ди- і трифосфати). Номенклатура нуклеозидів та нуклеотидів як компонентів РНК та ДНК

Нуклеотид — фосфорні ефіри нуклеозидів, нуклеозидфосфати. Нуклеотиди є складовими частинами нуклеїнових кислот і багатьох коферментів. Вільні нуклеотиди, зокрема АТФ, цАМФ, АДФ, грають важливу роль в енергетичних і інформаційних внутрішньоклітинних процесах.

Нуклеотиди - це мономері нуклеїнових кислот. Нуклеїнові кислоти в еукаріотичних клітинах знаходяться в ядрі. Нуклеотид побудований з цукру-пентози, азотистої основи (пуринової або піримідинової) і залишку фосфатної кислоти. Сполуки пентози і азотистої основи називаються нуклеозидами.

Цукор, що входить в склад нуклеотиду, являє собою пентозу. Залежно від виду пентози, присутньої в нуклеотиді, розрізняють два типи нуклеїнових кислот - РНК (РНК), які містять рибозу, і дезоксирибонуклеїнової кислоти (ДНК), що містять дезоксирибозу.

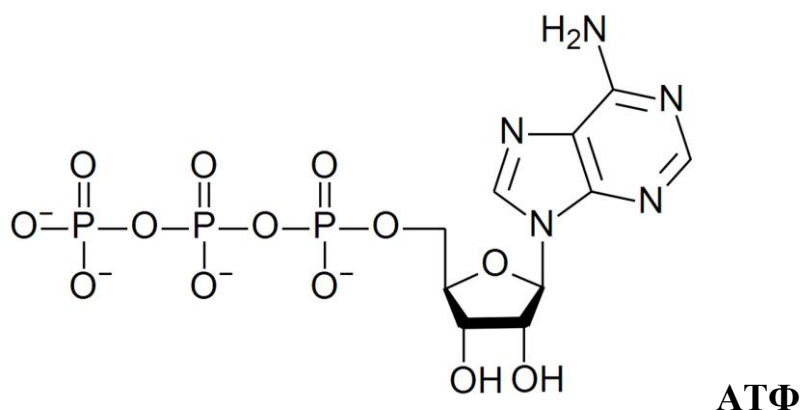
В обох типах нуклеїнових кислот містяться підстави чотирьох різних видів: два з них відносяться до класу пуринів і два - до класу піримідинів. Основний характер цим з'єднанням надає включений в кільце азот. До числа пуринів відносяться аденін

(А) і гуанін (Г), а до числа піримідинів - цитозин (Ц) і тимін (Т) або урацил (У) (відповідно в ДНК або РНК).

Номенклатура .

Азотистое основание	Нуклеозид	Нуклеотид	Трёхбуквенное обозначение	Однобуквенный код
Аденин	Аденозин	Аденозинмонофосфат	АМФ	А
Гуанин	Гуанозин	Гуанозинмонофосфат	ГМФ	Г
Цитозин	Цитидин	Цитидинмонофосфат	ЦМФ	С
Урацил	Уридин	Уридинмонофосфат	УМФ	У
Тимин	Тимидин	Тимидинмонофосфат	ТМФ	Т

Найважливіші нуклеотиди – нуклеозидполифосфати АМФ, АДФ, АТФ. Залишки фосфатної кислоти зв'язані макроергічними зв'язками Р-О (запас енергії).



39. Будова та біохімічні функції вільних нуклеотидів: нуклеотиди-коферменти; циклічні нуклеотиди 3',5'-цАМФ та 3',5'-цГМФ

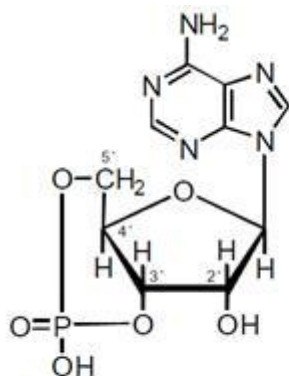
Нуклеотиди є складними ефірами нуклеозидів і фосфорних кислот. Нуклеозиди , в свою чергу , є N- глікозидами , містять гетероциклічний фрагмент , пов'язаний через атом азоту з С - 1 атомом залишку цукру.

Коферменти – это небелковая часть фермента без которого он неактивен.

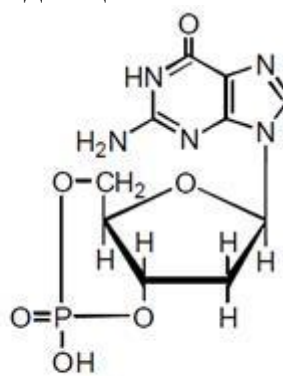
Нуклеотидами коферментами є НАД , НАДФ і ФАД . Нікотінамідаденіндинуклеотид (НАД) , званий також складається з нікотинаміду , рибози і фосфату , приєднаних до аденін нуклеотидів (що складається з фосфату , рибози і аденіну) . НАД має першорядне значення як первинний акцептор електронів і водню в окисних реакціях, що протікають всередині клітини. Ферменти дегідрогенази віднімають електрони і водень від молекул таких речовин , як , наприклад , молочна кислота , і переносять їх на НАД , який у свою чергу передає їх іншим акцепторів електронів. Для деяких інших ферментів акцептором електронів і водню служить нікотинамідаденіндинуклеотидфосфат (НАДФ) , Він відрізняється від НАД тільки тим , що має третю фосфатну групу , приєднану к рибозе аденіннуклеотидів . Флавінаденіндинуклеотид (ФАД) (який складається із з'єднаних в ланцюжок рибофлавіну , рібіта , двох фосфатних груп , рибози і аденіну) служить акцептором водню і електронів для деяких інших дегідрогеназ . Слід особливо відзначити , що до складу цих динуклеотидів входять вітаміни - нікотинамід і рибофлавін . Такі речовини , як НАД , НАДФ і ФАД , називаються коферментами ; вони необхідні для

функціонування певних ферментних систем, але дуже неміцно пов'язані з молекулою ферменту і легко відщеплюються від неї. Приєднуючи електрони і атоми водню, вони переходять з окисленої форми у відновлену; наприклад, окислена форма НАД (її скорочено позначають через НАД⁺) перетворюється на відновлену (скорочено позначається НАД • Н) оскільки при відновленні один протон звільняється, відновлену форму іноді позначають також через НАД • Н + Н⁺. Передавши електрони наступного акцептору в ланцюзі дихальних ферментів, кофермент знову переходить в окислену форму.

Група циклофосфатов – фосфатная кислота этерифицирует две гидроксильные группы пентозного остатка. Во всех клетках присутствует два циклических



*Аденозин-3',5'-цикломонофосфат
(цАМФ)*



*Гуанозин-3',5'-цикломонофосфат
(цГМФ)*

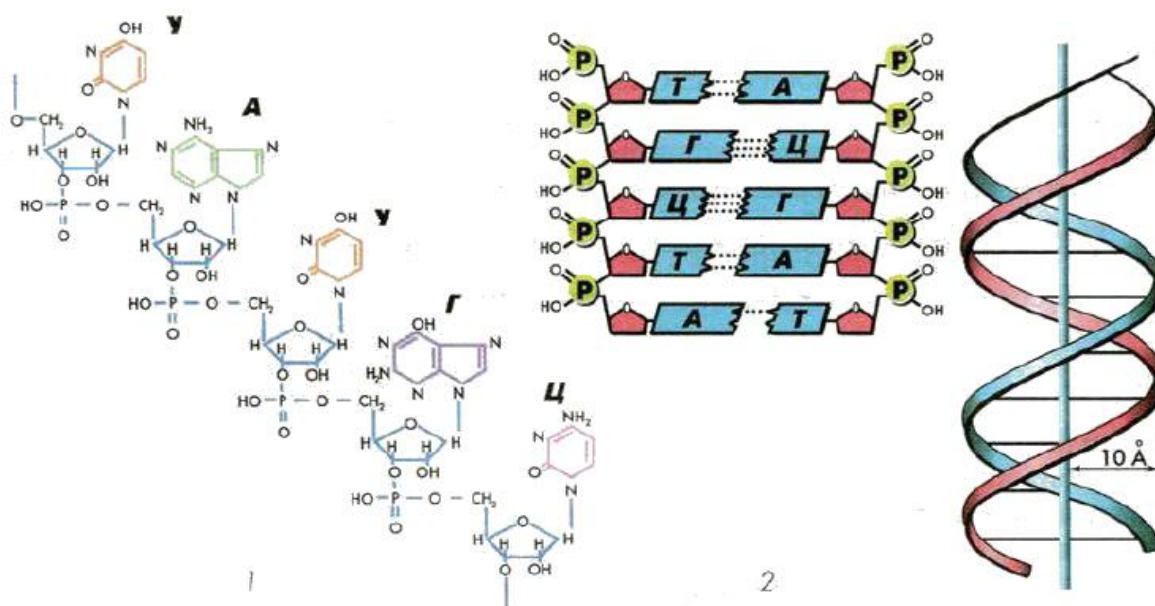
нуклеотида.

цАМФ – способна превращать инертные белки в ферменты – цАМФ – зависимой протекиназой. Вступает в роле клеточного посредника (месенжера) передавая импульс от биологическо активных веществ которые не проникают через мембрану клеток (не липидного происхождения).

40. Нуклеїнові кислоти (дезоксирибонуклеїнові, рибонуклеїнові) як полінуклеотиди. Полярність полінуклеотидних ланцюгів ДНК та РНК.

Нуклеиновые кислоты – нуклиотиды связанные в длинные цепи с помощью фосфатных групп (диэфирные связи) образуя высокомолекулярные продукты полеконденсации (информационные органические биополимеры мономеров которых

– нуклеотиди). Связи образуются С-3 предыдущего с С-5 следующего нуклеотида.



У полінуклеотидному ланцюгу виділяють два кінці 5' – кінець що має вільний гідроксил пентози та 3' – кінець. У природних нуклеїнових кислотах 5' – кінець зазвичай фосфорильований 3'-кінець має вільну ОН групу. Така нуклеїнова кислота полярна і має напрямок 5'-----3'.

41. Будова та властивості ДНК; нуклеотидний склад, компліментарність азотистих основ. Первинна, вторинна та третинна структура ДНК.

ДНК (дезоксирибонуклеїнова к-та) складається з наступних частин :

1. азотисті основи: пуринові – аденін і гуанозин, піримідинові – цитозин і тимін;
2. пентоза - 2-деокси-D-рибоза;
3. фосфатна кислота.

Функції Днк:

1. Збереження спадкової інформації;
2. Передавання генетичної інформації нащадкам.

Властивості ДНК:

1. Зберігання генетичної інформації $3,5 \cdot 10^9$ пар нуклеотидів
2. утворення комплексів з катіонами: основними білками, катіонами металів, поліамінами;
3. висока в'язкість розчинів ДНК;
4. поглинання в УФ- області;

Первинна структура - полінуклеотидний ланцюг, побудований із мономерів - нуклеотидів.

Окремі нуклеотиди сполучаються між собою в полінуклеотидний ланцюг за рахунок фосфодієфірних зв'язків (ковалентні зв'язки), що утворюються між 3'- та 5'-гідроксильними групами пентоз сусідніх нуклеотидів.

Вторинна структура – 2 антипаралельні полінуклеотидні ланцюги закручуються навколо центральної осі у правообертаючу спіраль (у людей в основному В-форма). Існують також і А-Е та Z. «А» спіраль більш ущільнена, Z- лівозакручена. Стабілізація подвійного ланцюга здійснюється за рахунок водневих зв'язків, що утворюються між протилежно розташованими, так званими комплементарними, азотистими основами. Комплементарність азотистих основ визначається за

правилами Чаргафа : вміст аденіну дорівнює вмісту тиміну, а вміст гуаніну дорівнює вмісту цитозину (правило еквівалентності):

$A = T, G = C$ (між А-Т подвійний водневий зв'язок, між Г-Ц – потрійний). Ще один вид стабілізації – стекінг-стабілізація, тобто упаковка азотистих основ одна на одну, що призводить до виникнення вандервальської взаємодії між сусідніми парами.

Третинна структура – нуклеосамний рівень. Утворюється шляхом закручування подвійної спіралі навколо гістонового октамера (вісім гістонових білків) (складається з гістонових білків H2a, H2b, H3, H4). Між 2ма нуклеосомами розташований гістоновий біолок H1.

42. РНК: будова, типи РНК та їх роль в біосинтезі білків.

Рибонуклеїнові кислоти — полірибонуклеотиди, що складаються з

1. азотисті основи: пуринові – аденін і гуанозин, піримідинові – цитозин і урацил;
2. пентоза -D-рибоза;
3. фосфатна кислота.

Функція: реалізація спадкової інформації.

Первинна структура РНК – одноланцюгові полінуклеотиди.

Вторинна структура характеризується наявністю ділянок, що мають двоспіральну структуру (так звані “шпильки”).

Поділяються на такі основні види:

1.інформаційні (матричні) РНК (мРНК). 5%. Нараховується 100 тис. видів за кількістю генів. Вони переносять генетичну інформацію від геному (ядерної ДНК) до білоксинтезуючої системи клітини (рибосом в цитоплазмі – власні потреби клітини, гр.ЕПС – для експорту з клітини).

2.транспортні РНК(тРНК). 15%. Налічується більше 20 видів за кількістю амінокислот та пар нуклеотидів які їх кодують. З'єднується зі специфічною амінокислотою й транспортує її до місця біосинтезу білка — рибосом. Роль – виконує функцію розкодування полінуклеотидної послідовності в амінокислотну на підставі комплементарного зв'язку, кодону мРНК і антикодону тРНК в аміноацильному сайті рибосом

3.рибосомні РНК (рРНК). 80%. Існує 4 види рРНК (5s, 5.8s, 18s, 28s). рРНК разом із специфічними білками становлять основу структури та функції рибосом (рибонуклеопротейінових часточок), в яких відбувається процес трансляції і каталізує процес трансляції.

43. Вітаміни: загальна характеристика; поняття про коферментну дію вітамінів. Будова та властивості вітамінів В1, В2, В6, РР.

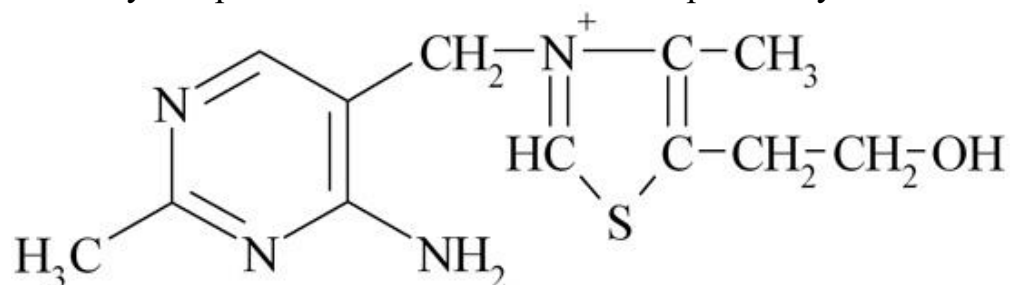
Вітаміни – біоорганічні сполуки, що є життєво необхідними компонентами обміну речовин. Вони, як правило, не синтезуються в організмі людини, а надходять з продуктами харчування.

Класифікація вітамінів:

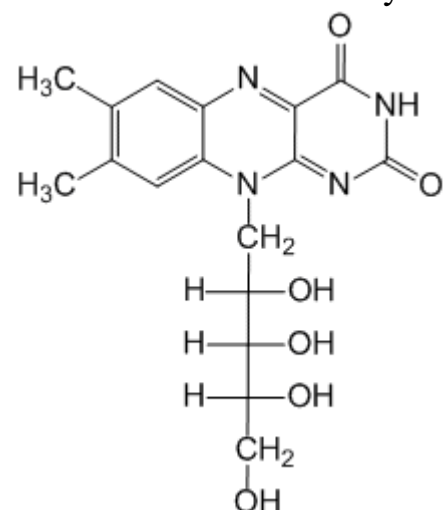
1. водорозчинні: вітаміни В1, В2, В6, В12, вітамін РР (В5), пантотенова кислота (В3), фолієва кислота (Вс), біотин (вітамін Н), вітамін С (аскорбінова кислота);
2. жиророзчинні: вітаміни А, Е, К, D.

Більшість водорозчинних вітамінів є коферментами, тобто небілковими компонентами складних білків-ферментів або попередниками в синтезі певних коферментів.

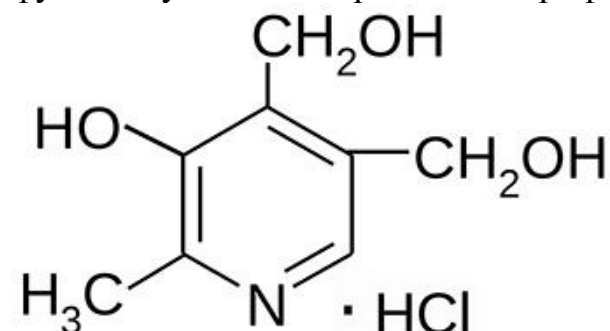
Вітамін В1 (тіамін). Є продуктом конденсації 2х гетероциклічних сполук – похідного піримідину та тіазолу. Біологічна роль: участь в енергетичному, зокрема вуглеводному, обміні. Коферментна форма цього вітаміну – тіаміндифосфат (ТДФ) бере участь у функціонуванні складних поліферментних комплексів, які каналізують реакції окислювального декарбоксилювання кетокислот.



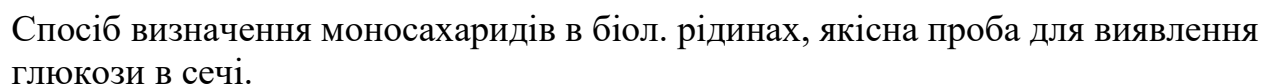
Вітамін В2 (рибофлавін). Є похідним трициклічної сполуки ізоалоксазину та спирту рибітолу. Бере участь в окислювально-відновних реакціях. Коферментними формами рибофлавіну є ФАД і ФМН – простетичні групи багатьох ферментів, що каталізують окислення численних інтермедіатів вуглеводного, ліпідного та амінокислотного обміну.



Вітамін В6 (піридоксин). У харчових продуктах вітамін В6 є у трьох видах: піридоксол, піридоксаль, піридоксамін, які приблизно однакові по своїй біологічній активності. Бере участь в реакціях амінокислотного обміну, сприяє утворенню червоних кров'яних тілець і гемоглобіна, необхідний для нормального функціонування центральної і периферичної нервової системи.



44. Визначити наявність в розчині формальдегіду реакцією Троммера . Зробити висновок .



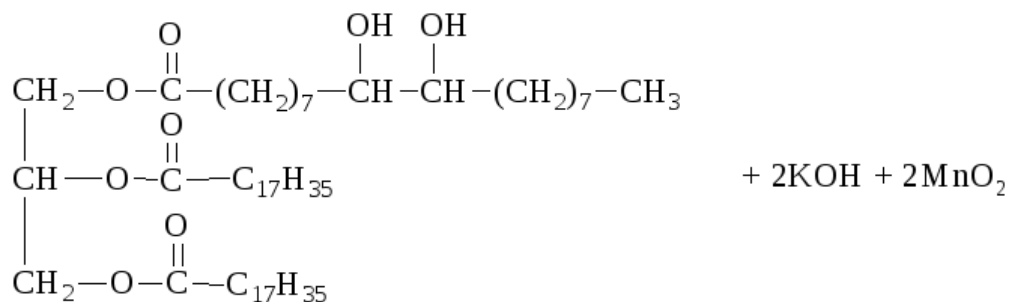
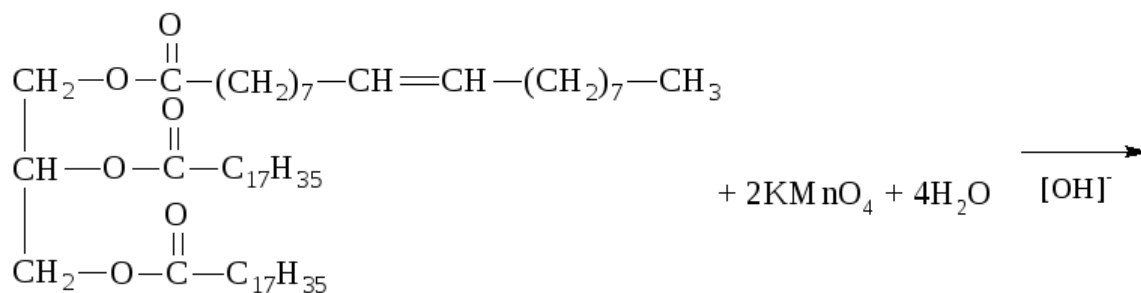
Якщо проводити йодоформну реакцію відкриття ацетону, то домішок етилового спирту буде давати йодоформну пробу Лібена .

$$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_3 + 3\text{I}_2 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{Cl}_3 + 3\text{NaI} + 3\text{H}_2\text{O}$$

1,1,1-трихлорацетон

$$\downarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{CHI}_3 \downarrow$$

46. Як і чому зміниться колір розчину KMnO_4 при додаванні олеїнової кислоти? Олеїнова к-та окислюється до диоксистеоринової к-ти, а морганцево кислий наліт відновлюється з виділенням двоокису марганця



Реакция Вагнера

47. Чому реакція Вагнера на ненасиченість жиру є якісною? Провести аналіз результатів.

Вагнера реакція, окислення олеїнов перманганатом калія в слаболужному середовищі, що приводить до утворення гліколів.

Реактиви: соняшникова олія, 10%-й розчин карбонату натрію, 2%-й розчин перманганату калію.

У пробірку наливають приблизно 0,5 мл соняшникової олії, 1 мл 10%-го розчину карбонату натрію і 1 мл 2%-го розчину перманганату калію, енергійно струшують вміст пробірки. Фіолетове забарвлення перманганату калію зникає.

48. Оцінити різницю в хімічній поведінці салолу та аспірину при їх взаємодії з FeCl₃. Аргументувати висновок.

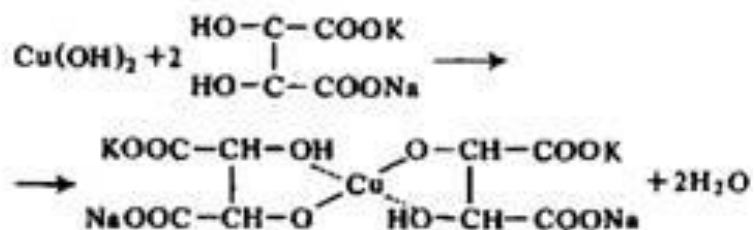
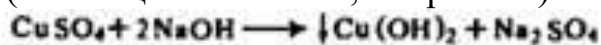
Саліцилова (о-оксibenзойной) кислота являє собою білі голчасті кристали або легкий кристалічний порошок без запаху.

Від додавання розчину хлориду заліза (III) до саліцилової кислоти рідина набуває синьо-фіолетове забарвлення. Склад та фарбування комплексів, що утворюються при взаємодії саліцилової кислоти з іонами заліза, залежить від рН середовища. При рН = 1,8 ... 2,5 утворюється моносаліцілатний комплекс (I), що має синьо-фіолетове забарвлення. При рН = 4 ... 8 утворюється дісаліцілатний комплекс (II), що має червоно-бурого забарвлення. Трісаліцілатний комплекс заліза (III), що має жовте забарвлення, утворюється при рН = 8 ... 11.

Аспірин, при взаємодії з FeCl₃, не забарвлюється.

49. Оцінити результати поетапно проведеного одержання реактиву Фелінга. Де він застосовується?

У пробірку поміщають 2-3 краплі сульфату міді і 2-3 краплі гідроксиду натрію, при цьому утворюється блакитний осад гідроксиду міді (II). До осаду $\text{Cu}(\text{OH})_2$ додають розв'язок сегнетової солі (винна кислота). Блакитний осад розчиняється і утворюється темно-синій розчин комплексної мідної солі винної кислоти. Взаємодія осаду $\text{Cu}(\text{OH})_2$ з сіллю винної кислоти характеризує наявність двох спиртових груп у (амінооцтова кислота, 2% розчин) винній кислоті.



Застосовується для якісного та кількісного визначення альдегідів жирного ряду і особливо моносахаридів. Дія реактиву Фелінга заснована на відновленні іона двухвалентної міді до одновалентної, за рахунок окислення альдегідних груп досліджуваних сполук. При цьому на холоді випадає оранжево-жовтий осад гідрату закису міді CuOH , а при нагріванні - червоний осад окису міді CuO .

50. Чому по-різному взаємодіють з реактивом Фелінга глюкоза і лактоза з одного боку та сахароза з іншого? Пояснити результати.

Реакція Фелінга найбільш часто використовується для доказу відновлюючих властивостей цукрів, вона полягає у відновленні моносахаридами гідроксиду міді (II) в закис міді (I).

Для проведення експерименту беруть 2 чисті сухі пронумеровані пробірки. У першу пробірку наливають 10 крапель 1 % розчину глюкози, в другу пробірку - 10 крапель 1 % розчину сахарози. У кожену пробірку доливають по 8 крапель розчину Фелінга I і по 8 крапель розчину Фелінг II, далі суміш нагрівають на киплячій водяній бані 2-3 хвилини.

По утворився червоно-помаранчевому осадку в першій пробірці судять про присутність вільного гликозидного гідроксиду в глюкозі. У другій - помаранчевий осад не випадає, так як сахароза (дисахарид) не містить вільного гликозидного гідроксиду (немає вільної альдегідної групи).

51. Якою є якісна реакція на крохмаль? Зробити висновки.

$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n + n\text{I}_2 = \text{комплекс синьо фіолетового кольору}$

52. Як і чому при взаємодії глюкози з $\text{Cu}(\text{OH})_2$ за різних умов (кімнатна температура та нагрівання) одержуємо різні продукти? Аргументувати висновок.

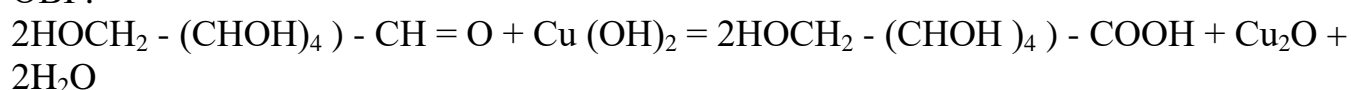
Молекула глюкози містить 5 гідроксильних груп і 1 альдегідну. Тому вона проявляє властивості як багатоатомних спиртів, так і альдегідів, і належить до групи альдегідоспиртів.

Взаємодія глюкози з гідроксидом міді (II) демонструє відновні властивості глюкози.

У пробірку з розчином глюкози в невеликій кількості додається розчин лугу і сульфату міді (II). Розчин набуває характерний яскраво-синій окрас. Утворився гідроксид міді (II), з яким тут же реагує глюкоза. Глюкоза в цій реакції реагує як багатоатомний спирт з утворенням комплексних сполук з Cu^{2+} .

Далі розчин у пробірці нагрівається. Реакція глюкози з гідроксидом міді при нагріванні демонструє відновні властивості глюкози. Відбувається зміна забарвлення розчину.

При нагріванні реакція глюкози з гідроксидом міді (II) йде з відновленням двухвалентної міді Cu (II) до одновалентних міді Cu (I). На початку випадає осад оксиду міді CuO жовтого кольору. У процесі подальшого нагрівання CuO відновлюється до оксиду міді (I) - Cu_2O , який випадає у вигляді червоного осаду. У процесі цієї реакції глюкоза окислюється до глюконової кислоти. Рівняння даної ОВР:



53.Оцінити якісні реакції на амінокислоти та білки:

54.Ксантопротеїнова

Ця реакція використовується для виявлення α - амінокислот, що містять ароматичні радикали. Тирозин , триптофан , фенілаланін при взаємодії з концентрованою азотною кислотою утворюють нітропохідні , мають жовте забарвлення. У лужному середовищі нітропохідні цих α - амінокислот дають солі , пофарбовані в оранжевий

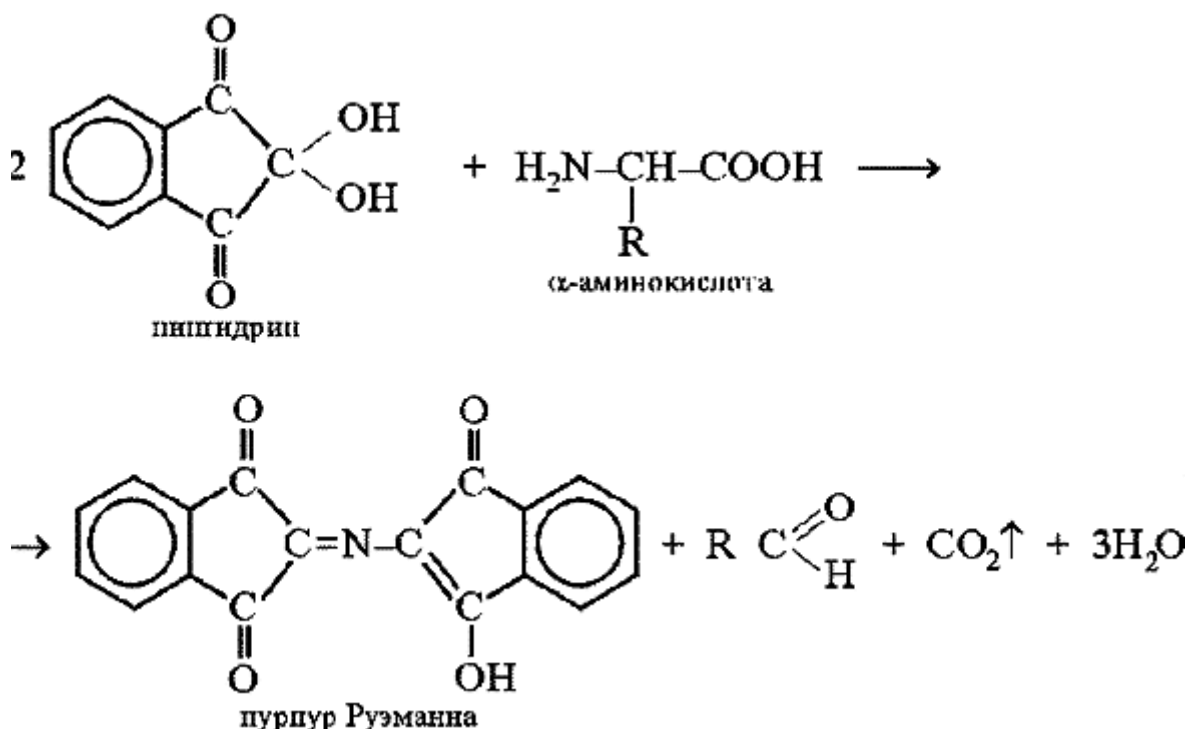


колір.

55.Нінгідрінова (РЕАКЦИЯ РУЭМАННА)

α - Амінокислоти реагують з нінгідрином , утворюючи синьо -фіолетовий комплекс (пурпур Руеманна) , інтенсивність забарвлення якого пропорційна кількості амінокислоти.

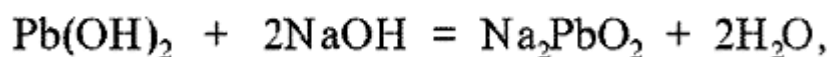
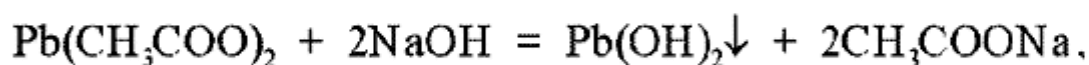
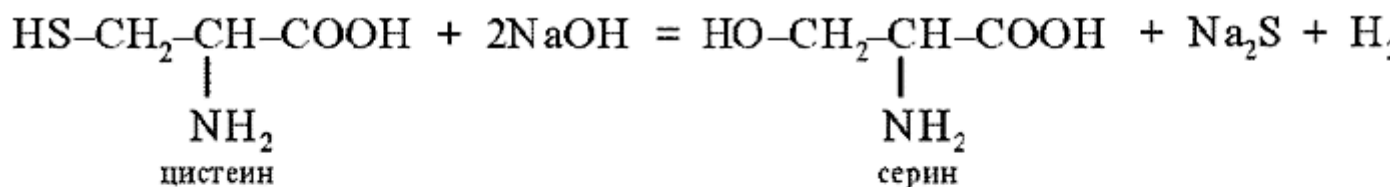
Реакція йде за схемою:



Реакція з ніггідрином використовується для візуального виявлення α-амінокислот на хроматограмах (на папері, в тонкому шарі), а також для колориметричного визначення концентрації амінокислот по інтенсивності забарвлення продукту реакції.

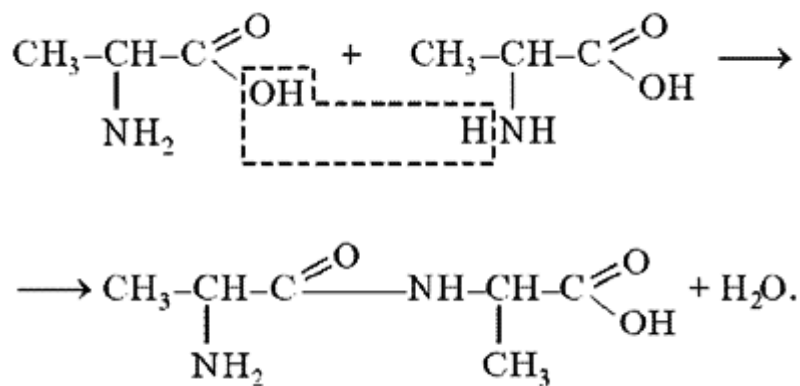
56. Фоля

Ця реакція на цистеїн і цистин. При лужному гідролізі «слабосвязанна сірка» в цистеїн і цистині досить легко відщеплюється, в результаті чого утворюється сірководень, який, реагуючи з лугом, дає сульфід натрію або калію. При додаванні ацетату свинцю (II) утворюється осад сульфиду свинцю (II) сіро-чорного кольору.



57. Біуретова

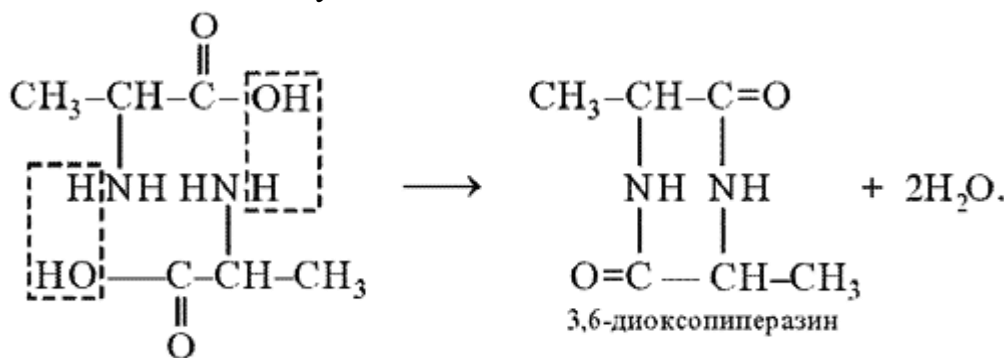
У білках амінокислоти пов'язані один з одним по типу поліпептидів. Освіта поліпептидів з амінокислот відбувається шляхом відщеплення молекули води від аміногрупи однієї молекули амінокислоти і карбоксильної групи іншої молекули:



Утвориться група -C (O) - NH - називається пептидною групою , зв'язок C- N , що з'єднує залишки молекул амінокислот - пептидним зв'язком.

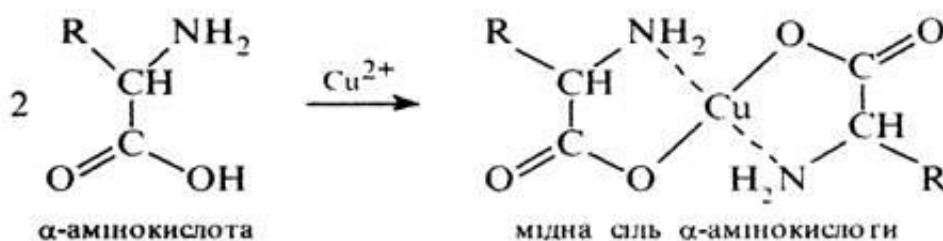
При взаємодії дипептида з новою молекулою амінокислоти виходить трипептид і т. д.

Дікетопіперазін утворюються при взаємодії двох молекул амінокислот з отщеплением двох молекул води:



Наявність в білку повторюваних пептидних груп підтверджується тим , що білки дають фіолетове забарвлення при дії невеликої кількості розчину мідного купоросу в присутності лугу (біуретова реакція).

Опис досвіду. 2-3 мл розчину білка нагрівають з 2-3 мл 20 % -го розчину їдкого калію або натрію і декількома краплями розчину мідного купоросу. З'являється фіолетове забарвлення внаслідок утворення комплексних сполук міді з білками.



57. Оцінити якісні реакції на амінокислоти та білки. Біуретова реакція.

1 . Біуретова реакція на пептидну групу (реакція Піотровського) Реакція заснована на здатності пептидної групи білків і поліпептидів утворювати в лужному середовищі з іонами Cu^{2+} комплексне з'єднання фіолетового кольору з червоним або синім відтінком залежно від кількості пептидних зв'язків. Біуретова реакція позитивна з білками і пептидами , що мають не менше двох пептидних зв'язків. Біуретову реакцію дають аспарагін , гістидин , а також небілкові речовини, що містять не менше двох пептидних груп ,наприклад , похідний сечовини - біурет , дає назву цій реакції. При надлишку лугу відбувається дисоціація OH^- групи ,

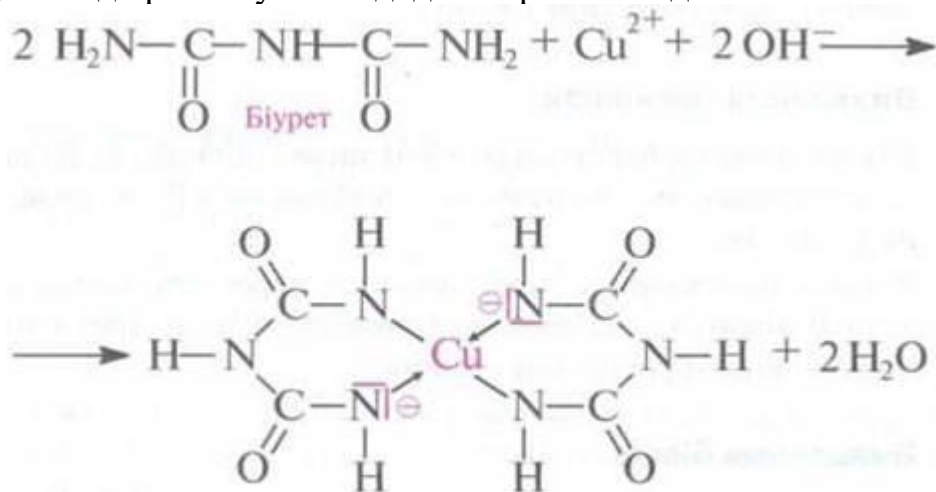
з'являється негативний заряд, і мідь, взаємодіючи з киснем, утворює ковалентний зв'язок, а взаємодіючи з атомами азоту, - координаційні зв'язки. Дослід: в пробірку вносять 1 мл розчину яєчного білка, 1-2 мл 10% розчину гідроксиду натрію (NaOH) і 1-2 краплі 5% розчину сульфату міді (CuSO₄). При струшуванні з'являється синьо-фіолетове забарвлення. Контроль: проробити цей же дослід, замінивши NaOH водою, відзначити відмінність у забарвленні суміші при порівнянні з кольором розчину у дослідній пробірці.

58. Як і чому зміниться колір?

Описано у кожному досліді.

59. Запропонуйте реакцію, що дозволить відрізнити пептиди від білків

Відрізнити білки від пептидів можна за допомогою реакції Біурета - кольорова реакція на виявлення білків і продуктів їх неповного гідролізу, що полягає в появі фіолетового забарвлення, коли до розчину білка додають розчини їдкого



лугу й мідного купоросу.

60. Оцінити дію на білки сульфату амонію, трихлороцтової та сульфасаліцилової ки-слот. Дати аргументацію.

При взаємодії білків з сульфатом амонію ми спостерігаємо реакцію висолювання. **Висолювання** – це зворотна реакція осадження білків нейтральними солями лужних та лужноземельних металів (NH₄)₂SO₄, NaCl, Na₂SO₄, MgSO₄. За цих умов білки, які осаджуються, не зазнають глибоких структурних змін і їх осад можна знову розчинити у вихідному розчиннику, а молекула білка зберігає свої попередні нативні властивості. Метод висолювання широко використовується для фракціонування суміші білків, коли треба відокремити один білок від іншого (наприклад, альбуміни від глобулінів). Грубодисперсні білки-глобуліни висолюються значно легше, ніж альбуміни напівнасиченим розчином сірчанокислого амонію, тоді як альбуміни – насиченим розчином.

Принцип методу: Реакція висолювання зумовлена дегідратацією макромолекул білка з одночасною нейтралізацією його електричного заряду.

При взаємодії білків з трихлороцтовою та сульфосаліциловою кислотами ми спостерігаємо реакцію осадження (денатурація).

Принцип методу: При дії на білок концентрованих мінеральних і органічних кислот відбувається денатурація білка внаслідок дегідратації та утворення комплексних солей білка з кислотами.

У надлишку всіх мінеральних кислот, крім азотної, осад білка розчиняється. Тому реакція осадження концентрованою азотною кислотою лежить в основі кількісного визначення білка за методом Робертса-Стольнікова-Брандберга.

Осадження білків за допомогою трихлороцтової кислоти застосовують для повного видалення білків з біологічних рідин (наприклад, із сироватки крові), тому що вона осаджує тільки білки. Сульфосаліцилову кислоту використовують для якісного визначення білка у сечі.

61. Як і чому зміниться склад нуклеїнових кислот при їх гідролізі? Визначити складові гідролізату. Зробити висновки.

Гідроліз нуклеїнових кислот проходить через наступні етапи;

- 1) Утворення рибонуклеотидів
- 2) Утворення рибонуклеозидів і відщеплення фосфатної кислоти
- 3) Утворення гетероциклічних основ (пурини і пірамідини) та рибозного залишку.

ДНК гідролізує під дією нуклеаз. Для визначення структурного складу використовують наступні реакції;

- 1) На рибозу. Реакція Моліша – Використовують Тимол і Сірчану кислоту (концентровану). Позитивна реакція - утворення червоного чи фіолетового кільця між шарами кислоти та розчину.
- 2) На фосфат. Молібденова проба - взаємодія фосфатної кислоти з молібденовим реактивом. Випадає жовтий кристалічний осад.
- 3) Срібна проба на пуринові основи. Додають амоніак до лужної реакції, потім Ам'ячний розчин Нітрату срібла. Позитивна реакція осад срібних сполук.